



Trabajo Fin de Grado

Fabricación de células solares orgánicas y estudio
sobre su potencial para generar electricidad

Autor

Guillem Díaz Fuertes

Directores

María Abián Vicén
Raúl Igual Catalán

Escuela Universitaria Politécnica de Teruel / Unizar
2019

Resumen:

Este Trabajo de Fin de Grado (TFG) se va a centrar en la fabricación de células solares sensibilizadas con tintes hechos con materiales orgánicos, o *Dye Sensitized Solar Cells* en inglés (DSSC).

Se han fabricado nueve células, de las cuales tres se estudian en un anexo aparte por su diferente construcción.

Tras el montaje de las células, se han medido el voltaje y la intensidad que generaban en tres entornos de prueba diferentes y, a partir de ambos valores, se ha obtenido la potencia que ofrecen. Para asegurar que tanto la temperatura como la iluminancia se mantienen constantes en las medidas realizadas para todas las células, se ha utilizado un sensor de temperatura y otro de iluminancia controlados a través de una placa Arduino.

Con esta potencia se ha hecho un estudio estadístico en el que destacan dos de las seis placas analizadas en este TFG. También se ha comprobado la eficiencia de las células en uno de los entornos de prueba que emula un simulador solar construido a partir de una luminaria LED. Para ello se ha estimado, de forma aproximada, la potencia arrojada por la luminaria LED.

Palabras Clave: DSSC, Dye Sensitized Solar Cells, células solares, tinte orgánico.

Abstract:

This Bachelor Thesis is focused on manufacturing solar cells sensitized with dyes made from organic materials, or *Dye Sensitized Solar Cells* (DSSC).

Nine cells have been fabricated, of which three are studied in an annex apart due to their different construction.

After mounting the cells, the voltage and intensity generated in three different environments have been measured. Then, the power that the cells offer was calculated. Two sensors, one for temperature and another for illuminance, were used to verify that the values of those magnitudes did not change during the tests for all cells. They were controlled by an Arduino board.

With the power values obtained, we have done a statistical study, in which two of the six plates stand out from the rest. Additionally, we have tested the efficiency of the cells, making an approximation of the power thrown by an LED lamp in one of the test environments.

Keywords: DSSC, Dye Sensitized Solar Cells, solar cells, organic dye.

Agradecimientos.

A mis profesores y directores de este trabajo de fin de grado María Abián Vicén y Raúl Igual Catalán por la idea, apoyo en el desarrollo y trato recibido durante la realización de este proyecto.

Para la realización de este Trabajo Fin de Grado se ha contado con ayuda económica del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente y del Departamento de Ingeniería Eléctrica de la Universidad de Zaragoza.

Así mismo, agradecer al Grupo de Tecnologías Fotónicas (Departamento de Física Aplicada) de la Universidad de Zaragoza el suministro de las placas conductoras de óxido de estaño dopado con flúor utilizadas durante la realización de este trabajo.

Agradecer también a la Escuela Universitaria Politécnica de Teruel y a la Universidad de Zaragoza por permitirme emplear las instalaciones de Teruel para la creación y experimentación de las células fotovoltaicas, y por haberme acogido estos años universitarios.

Prólogo.

Según Red Eléctrica de España (REE), en 2018, el 40 % de la electricidad producida en España fue de origen renovable, siendo un 3 % proveniente de la energía solar fotovoltaica.

Es lógico que el porcentaje que aporta este tipo de energía aumente con el paso de los años, acercándonos así a un futuro más sostenible y ecológico.

El número de placas fotovoltaicas irá en aumento, por lo que es interesante investigar y experimentar con métodos de creación de células fotovoltaicas que resulten más económicas y accesibles que las realizadas a base de silicio, el método más extendido y utilizado actualmente.

Índice

1. Introducción.....	1
1.1. La energía en el mundo.....	1
1.2. El aporte de las renovables.....	1
1.3. Conversión de energía solar en electricidad	4
1.3.1. El efecto fotovoltaico.....	4
1.3.2. Irradiancia del Sol.....	5
1.3.3. Potencia solar fotovoltaica instalada.	5
2. Objetivos.....	7
3. Marco teórico.....	7
3.1. La célula solar, características básicas.....	7
3.1.1. Parámetros fundamentales de la célula solar.....	8
3.2. Potencia de una célula solar.....	12
4. Construcción de las células solares sensibilizadas con tinte (DSSCs).	14
4.1. Funcionamiento	15
4.2. Componentes de una DSSC.....	17
4.2.1. Electrodos: Ánodo y cátodo.	17
4.2.2. El semiconductor.	18
4.2.3. El tinte.	18
4.2.4. El electrolito.	20
4.3. Montaje de las DSSC.....	21
4.3.1. Elaboración de la pasta semiconductor.....	22
4.3.2. Elaboración del tinte e impregnación del electrodo de TiO ₂	24
4.3.3. Preparación del cátodo.....	27
4.3.4. Preparación del electrolito.....	28
4.3.5. Ensamblaje de la célula	29
5. Control de condiciones ambientales.....	30
5.2. Programación del Arduino.....	32
6. Condiciones ambientales en los entornos de medida	33
6.2. Iluminación y temperatura en el laboratorio (entorno 1).	34
6.3. Iluminación y temperatura en el solárium (entorno 2).....	35
6.4. Iluminación y temperatura en el exterior (entorno 3).	37
7. Resultados obtenidos	38
7.2. Valores obtenidos en el laboratorio (entorno 1)	39
7.3. Valores obtenidos en el solárium (entorno 2).....	40
7.4. Valores obtenidos en el exterior (entorno 3)	41
8. Análisis de los resultados	43

9.	Estimación de la eficiencia de las células solares fabricadas	46
9.2.	Estimación de la potencia emitida por la fuente a partir de los lúmenes emitidos por la luminaria.....	46
9.3.	Estimación de la potencia emitida por la fuente a partir de la iluminancia	47
9.4.	Estimación de la potencia emitida por la fuente a partir de la Ley de Stefan Boltzmann.....	48
9.5.	Cálculo de la eficiencia de las DSSC.....	49
10.	Conclusiones.....	50
	Bibliografía.....	2

Índice de figuras

<i>Figura 1. Cobertura de la demanda eléctrica peninsular (%). Año 2018 [2].</i>	2
<i>Figura 2. Evolución de la generación eléctrica peninsular renovable y no renovable (%) [2].</i>	3
<i>Figura 3. Evolución de las emisiones de CO₂ asociadas a la generación eléctrica peninsular (Mills. t CO₂) [2].</i>	3
<i>Figura 4. Efecto fotovoltaico [3].</i>	5
<i>Figura 5. Evolución de la potencia solar fotovoltaica instalada anualmente [5].</i>	6
<i>Figura 6. Estructura de una célula solar [6].</i>	8
<i>Figura 7. Lugares donde medir la Voc (a) y la Isc (b) [6].</i>	8
<i>Figura 8. Curva característica de una célula fotovoltaica [7].</i>	10
<i>Figura 9. Evolución de la eficiencia de las células solares [8].</i>	11
<i>Figura 10. Variación de la potencia según la irradiancia y la temperatura [10].</i>	12
<i>Figura 11. Curva de la potencia donde se muestra la P_{max.} [10].</i>	13
<i>Figura 12. Esquema de funcionamiento de una DSSC [11].</i>	15
<i>Figura 13. Placa recubierta con ITO en una de sus caras (Autoría propia).</i>	17
<i>Figura 14 Placa recubierta con FTO en una de sus caras (Autoría propia).</i>	17
<i>Figura 15. Dióxido de titanio (Autoría propia).</i>	18
<i>Figura 16. Espectro electromagnético [16].</i>	19
<i>Figura 17. Esquema de la inyección de electrones desde el estado excitado del tinte a la banda de conducción del semiconductor [18].</i>	20
<i>Figura 18. Fijación de los electrodos (Autoría propia).</i>	21
<i>Figura 19. Un gramo de dióxido de titanio (Autoría propia).</i>	22
<i>Figura 20. 4 mililitros de etanol 96% (Autoría propia).</i>	22
<i>Figura 21. Pasta semiconductor (Autoría propia).</i>	22
<i>Figura 22. Electrodo cubierto de la pasta semiconductor (Autoría propia).</i>	23
<i>Figura 23. Electrodo sin la cinta aislante (Autoría propia).</i>	23
<i>Figura 24. Electrodo siendo calentado sobre mechero Bunsen (Autoría propia).</i>	24
<i>Figura 25. Moras utilizadas para la creación del tinte (Autoría propia).</i>	24
<i>Figura 26. Ácido acético (Autoría propia).</i>	25
<i>Figura 27. Etanol 96% (Autoría propia).</i>	25
<i>Figura 28. Mezcla de moras machacadas con HAc y etanol (Autoría propia).</i>	25
<i>Figura 29. Extracción del tinte (Autoría propia).</i>	26
<i>Figura 30. Electrodo sumergido en el tinte (Autoría propia).</i>	26
<i>Figura 31 Cátodo siendo cubierto de hollín sobre un mechero Bunsen (Autoría propia).</i>	27
<i>Figura 32 Cátodo cubierto de hollín (Autoría propia).</i>	27
<i>Figura 33 Ánodo con una gota de electrolito (Autoría propia).</i>	29
<i>Figura 34 DSSC ensamblada (Autoría propia).</i>	29
<i>Figura 35 DSSC conectada al multímetro (Autoría propia).</i>	29
<i>Figura 36 Montaje físico del sistema de monitorización ambiental (Autoría propia).</i>	30
<i>Figura 37 Esquema eléctrico del Arduino (Autoría propia).</i>	31
<i>Figura 38 Diagrama de flujo del programa utilizado (Autoría propia).</i>	32
<i>Figura 39 Nivel de iluminación medido en el laboratorio, frente al tiempo (Autoría propia).</i>	34
<i>Figura 40 Temperatura medida en el laboratorio, frente al tiempo (Autoría propia).</i>	34
<i>Figura 41 Exterior del solárium (Autoría propia).</i>	35
<i>Figura 42 Interior del solárium (Autoría propia).</i>	35
<i>Figura 43 Nivel de iluminación medido en el solárium, frente al tiempo (Autoría propia).</i>	36
<i>Figura 44 Temperatura medida en el solárium, frente al tiempo (Autoría propia).</i>	36
<i>Figura 45 Nivel de iluminación medido en el exterior de la Universidad, frente al tiempo (Autoría propia).</i>	37
<i>Figura 46 Temperatura medida en el exterior de la Universidad, frente al tiempo (Autoría propia).</i>	37
<i>Figura 47 Las nueve DSSC fabricadas.</i>	38
<i>Figura 48 Potencia media de las seis DSSC en los tres entornos de medida.</i>	42
<i>Figura 49 Prueba de igualdad de varianzas para las seis DSSC (Autoría propia).</i>	43
<i>Figura 50 Prueba ANOVA de un solo factor para las seis DSSC (Autoría propia).</i>	44
<i>Figura 51 Intervalos de confianza del 95% para las DSSC (Autoría propia).</i>	45
<i>Figura 52 Gráfica de resistencia frente a los luxes de la LDR: NSL-19M51 [23].</i>	47

Índice de tablas

<i>Tabla 1 Valores de voltaje (milivoltios) e intensidad (micro amperios) medidos en el laboratorio.</i>	39
<i>Tabla 2 Valores en voltaje (voltios) e intensidad (amperios) obtenidos en el laboratorio.</i>	39
<i>Tabla 3 Valores de potencia en vatios obtenidos en el laboratorio.</i>	40
<i>Tabla 4 Valores de voltaje (milivoltios) e intensidad (microamperios) medidos en el solárium.</i>	40
<i>Tabla 5 Valores de voltaje (voltios) e intensidad (amperios) obtenidos en el solárium.</i>	40
<i>Tabla 6 Valores de potencia en vatios obtenidos en el solárium.</i>	41
<i>Tabla 7 Valores de voltaje (milivoltios) e intensidad (microamperios) medidos en el exterior.</i>	41
<i>Tabla 8 Valores de voltaje (voltios) e intensidad (amperios) obtenidos en el exterior.</i>	41
<i>Tabla 9 Valores de potencia en vatios obtenidos en el exterior.</i>	42
<i>Tabla 10 Eficiencia de las células solares (Autoría Propia).</i>	49

Glosario:

- REE Red Eléctrica de España
- TFG Trabajo de fin de grado.
- $DSSC$ Célula sensibilizada con tinte (*Dye Sensitized Solar Cell* en inglés).
- eV Electronvoltio
- W Vatio (*Watt*)
- GW Giga Vatio (*Giga Watt*)
- IEA Agencia Internacional de la Energía (*International Energy Agency*)
- $IEA PVPS$ Programa de Sistemas Energéticos Fotovoltaicos de la Agencia Internacional de la Energía (*International Energy Agency Photovoltaic Power Systems Programme*)
- V Voltio
- $Diodo$ Componente electrónico fabricado con una unión PN, que tiene la particularidad de conducir la corriente eléctrica solo en un sentido.
- V_{oc} Tensión (voltaje) de circuito abierto
- I_{sc} Corriente de cortocircuito
- V_{max} Tensión máxima
- I_{max} Intensidad máxima
- P_{max} Potencia máxima
- FF Factor de Forma
- I_L o I_{ph} Corriente de iluminación
- I_o Corriente de saturación en oscuridad del diodo
- I_D Corriente de oscuridad
- K Constante de Boltzmann
- e Carga del electrón
- η Rendimiento
- $MPPT$ Seguidor del punto de máxima potencia (*Maximum Power Point Tracker*)
- $h\nu$ Energía adicional de un fotón absorbido
- ITO Óxido de estaño dopado con indio (*Indium Tin Oxide*)
- FTO Óxido de estaño dopado con flúor (*Fluorine Tin Oxide*)
- I_2 Yodo

- *NTC* Termistor de Coeficiente de Temperatura Negativo (*Negative Temperature Coefficient thermistor*)
- *LDR* Resistencia Dependiente de la Luz (*Light Dependent Resistor*)
- *HAc* Ácido acético
- *TiO₂* Dióxido de titanio
- *HOMO* *Highest Occupied Molecular Orbital*
- *LUMO* *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
- *Multímetro* Instrumento eléctrico portátil para medir magnitudes eléctricas
- *lm* Medida de la potencia luminosa emitida por la fuente de luz
- *lx* Medida de la iluminancia. Equivale a un lm /m²

1. Introducción.

1.1. La energía en el mundo.

En el mundo actual cada vez es más crítico el aseguramiento del abastecimiento de la energía eléctrica, ya que casi todo lo que utilizamos en nuestro día a día depende de ella para su funcionamiento.

Debido al futuro agotamiento de los combustibles fósiles, es decir, de las fuentes de energía no renovables como el carbón, el petróleo y el gas natural, la humanidad lleva años investigando y poniendo en práctica el aprovechamiento de otras fuentes de energías renovables que no perezcan con el tiempo, como la hidroeléctrica, solar, geotérmica o eólica, para así asegurar la disponibilidad de energía a corto y largo plazo.

1.2. El aporte de las renovables.

A largo plazo, la creación de tecnologías solares limpias, económicas y cuya fuente es infinita será un enorme beneficio.

Los países utilizarían una fuente de energía local, infinita e independiente de importaciones, sostenible, que reduce contaminación y los gastos de paliar los efectos del cambio climático.

Todas estas ventajas tendrían un efecto global. Por todo esto, los gastos para su desarrollo y creación deben ser vistos como inversiones a futuro; tienen que realizarse sabiamente y deben ser difundidas mundialmente [1].

A continuación, la figura 1 [2] muestra el consumo y distribución de energía en España en 2018:

Cobertura de la demanda eléctrica peninsular. Año 2018 [%]

Nuclear	20,6%	Eólica	19,0%
Carbón	13,5%	Hidráulica	13,2%
Ciclo combinado	10,2%	Solar fotovoltaica	2,9%
Cogeneración	11,2%	Solar térmica	1,7%
Residuos no renovables	0,9%	Otras renovables	1,4%
Turbinación bombeo ^[1]	0,8%	Residuos renovables	0,3%
		Saldo importador de intercambios internacionales	4,3%

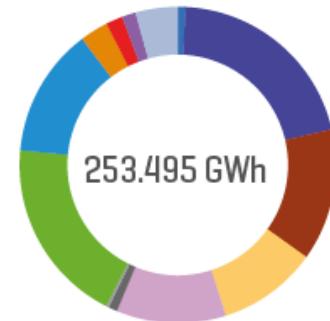


Figura 1. Cobertura de la demanda eléctrica peninsular (%). Año 2018 [2].

Según la información proporcionada por la Red Eléctrica de España (REE), lo que más destaca es el incremento de la aportación de la energía hidráulica (un 13,2 % en lugar del 7,2 % de 2017), lo que ha iniciado una caída en la aportación energética del carbón (un 13,5 % en lugar del 16,5 % de 2017).

La energía nuclear ha sido la que más ha aportado energéticamente, con un 20,6 %, en segundo lugar, está la eólica con un 19 %.

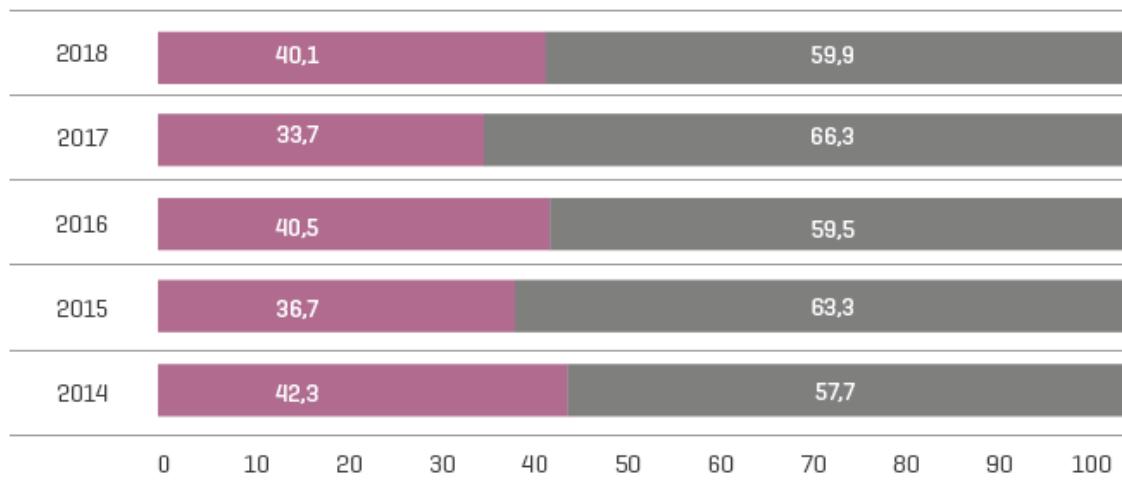
También cabe mencionar que el 4,3 % de la demanda energética ha sido cubierta con energía procedente de otros países [2].

También aporta REE que las energías renovables elevaron su contribución energética hasta el 40,1 % en lugar del 33,7 % de 2017, ayudadas por un incremento de la aportación de la hidráulica de un 84,8 % respecto al 2017.

La energía eólica creció un 2,9 %, manteniéndose como segunda fuente de generación energética en el 2018 [2].

En la figura 2 [2] vemos los porcentajes de energía aportada por las renovables y no renovables en distintos años:

Evolución de la generación eléctrica peninsular renovable y no renovable (%)



- Renovables: hidráulica, eólica, solar fotovoltaica, solar térmica, otras renovables y residuos renovables.
- No renovables: turbinación bombeo, nuclear, carbón, fuel/gas, ciclo combinado, cogeneración y residuos no renovables.

Figura 2. Evolución de la generación eléctrica peninsular renovable y no renovable (%) [2].

En la figura 3 [2] se muestra la evolución de las emisiones de CO₂ asociadas a la generación de energía eléctrica en la península ibérica en los últimos años, donde se puede apreciar como disminuyen las emisiones de CO₂ derivadas de la generación de energía eléctrica, gracias al aumento de la aportación de las energías renovables:

Evolución de las emisiones de CO₂ asociadas a la generación eléctrica peninsular (Mill. tCO₂)

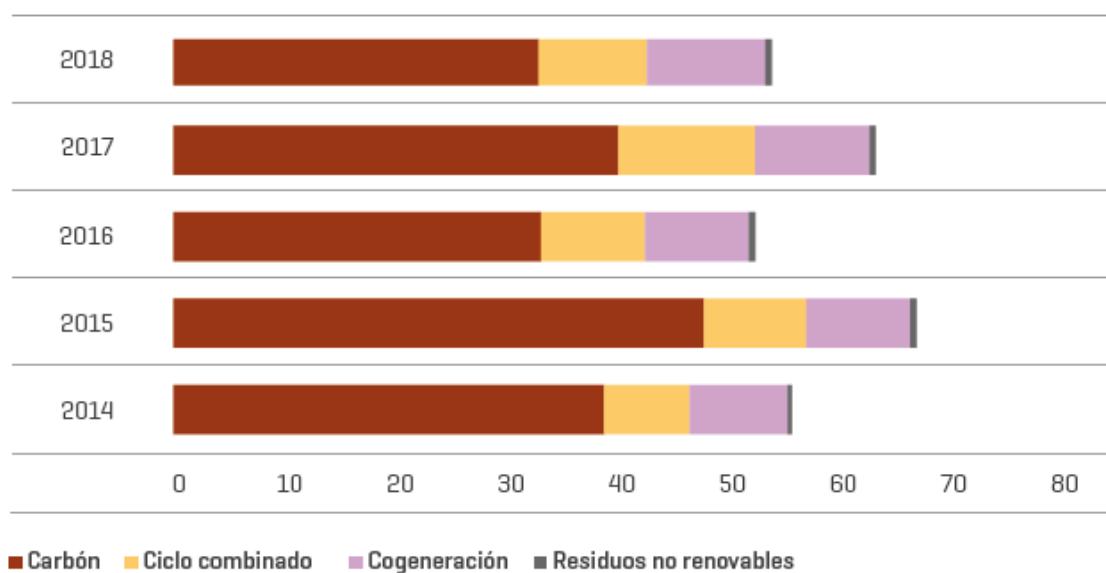


Figura 3. Evolución de las emisiones de CO₂ asociadas a la generación eléctrica peninsular (Mills. t CO₂) [2].

Como podemos apreciar por estos datos aportados por REE, la aportación de energía por parte de fuentes renovables va en aumento, con la consiguiente disminución de la aportación de las fuentes de energía no renovables como son los combustibles fósiles.

Es de suponer que estos datos no harán sino mejorar en años venideros debido a la necesidad y obligación que tenemos como especie de minimizar los daños producidos al planeta, así como intentar mitigar las consecuencias de haber sido tan dependientes de las fuentes de energía no renovables durante tantos años. En el Anexo I puede encontrarse una descripción más detallada de las diversas fuentes de energía renovable y no renovable.

1.3. Conversión de energía solar en electricidad.

1.3.1. El efecto fotovoltaico.

La energía solar se puede transformar en energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico. El efecto fotovoltaico consiste en la creación de una corriente eléctrica entre dos piezas de material diferente cuando están en contacto y se les ilumina con luz o, más generalmente, con radiación electromagnética.

El efecto fotovoltaico comienza cuando un fotón choca con un electrón de la última órbita de un átomo (electrón de valencia), generalmente, de un átomo de silicio .

Este choque provoca la recepción, por parte del electrón, de la energía que portaba el fotón. Esto ocasiona que se excite. Si la energía que recibe el electrón es mayor que la que lo retiene junto al núcleo del átomo de silicio, el electrón saldrá de su órbita. Para hacer esto, hace falta que la fuerza de impacto del fotón sea de 1,2 eV, como mínimo.

Al quedar estos electrones libres, pueden viajar a través del silicio, que se comporta como semiconductor.

Los electrones liberados se dirigen a otros átomos donde haya huecos libres. La circulación de estos electrones es lo que se denomina corriente eléctrica [3].

En la figura 4 [3] se ve un esquema de cómo se produce el efecto fotovoltaico:

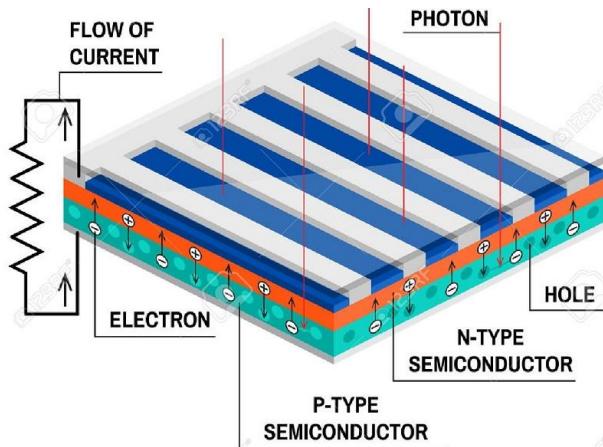


Figura 4. Efecto fotovoltaico [3].

1.3.2. Irradiancia del Sol.

La irradiancia es una magnitud que se representa con la división entre la potencia (energía por unidad de tiempo o vatios) y la superficie que recibe la radiación (m^2). La irradiancia indica la cantidad de energía por segundo que incide sobre una superficie (ecuación 1) [4].

$$\text{Irradiancia} = W/m^2 \quad (\text{Ec.1})$$

1.3.3. Potencia solar fotovoltaica instalada.

En 2017, la Agencia Internacional de la Energía (IAE) publicó que el sector fotovoltaico había sobrepasado en potencia instalada (402 GW) a la energía nuclear (393.8 GW) a nivel mundial [5].

Además, estas cantidades se refieren sólo a los países que están vinculados al Programa de Sistemas Energéticos Fotovoltaicos de la Agencia Internacional de la Energía (cuyas siglas en inglés son IEA PVPS).

Los miembros de ese programa son varios países, destacando a China, Japón, y Estados Unidos, la Unión Europea (algunos países de la Unión Europea también son miembros de ese programa a título individual), y varias empresas [5].

En la figura 5 [5] se observa la evolución de la potencia solar fotovoltaica instalada durante los últimos años a nivel mundial:

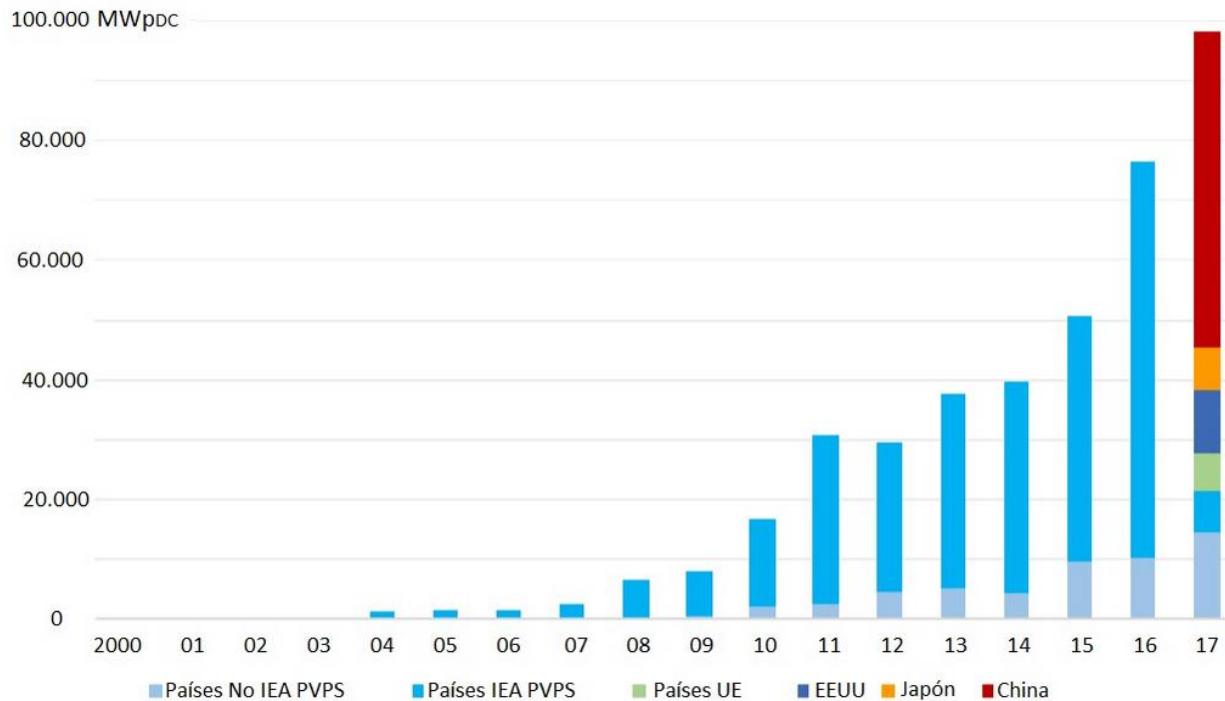


Figura 5. Evolución de la potencia solar fotovoltaica instalada anualmente [5].

La IAE tiene previsiones optimistas respecto al futuro: la energía solar fotovoltaica sigue mostrando un crecimiento acelerado, que es posible que se impulse en los años cercanos por la disminución del coste de las baterías y el rápido auge del vehículo eléctrico [5].

2. Objetivos

El **objetivo** este TFG es la fabricación **de células solares sensibilizadas con un colorante proveniente de materiales orgánicos (DSSC), y, la posterior comprobación de su eficiencia eléctrica.**

Se van a explicar las diferentes partes que componen la célula solar, así como el funcionamiento de la misma y los mecanismos con los cuales comprobaremos que el entorno en el que se prueba, en cuanto a irradiancia y temperatura, es estable y continuo en el tiempo.

Tras esto, se medirán los valores de voltaje e intensidad proporcionados por la célula. Para ello se considerarán diversos entornos de prueba. En un entorno controlado, se estimará la potencia lumínica emitida y, a partir de ella, se estimará la eficiencia de las células.

3. Marco teórico.

3.1. La célula solar, características básicas.

El principal componente de cualquier instalación de energía solar es el que genera electricidad, la célula solar, que se encarga de convertir los fotones provenientes de la luz del sol en electricidad mediante el ya explicado efecto fotovoltaico.

Una célula solar se comporta de manera similar a un diodo: la parte iluminada por la radiación solar es la zona N, y la parte a oscuras, es la zona P, la cara correspondiente a esta zona está completamente recubierta de metal, ya que no tiene que recibir luz, no como en la zona N, en la cual el metalizado suele tener forma de peine para que la radiación solar llegue al semiconductor.

Mediante los contactos que se han metalizado se pueden capturar tanto la tensión como la intensidad de corriente, cuyo valor irá en función de la irradiación recibida y de la temperatura que adquiera la célula [6].

En la figura 6 [6] se puede ver la estructura, capa por capa de una célula solar:

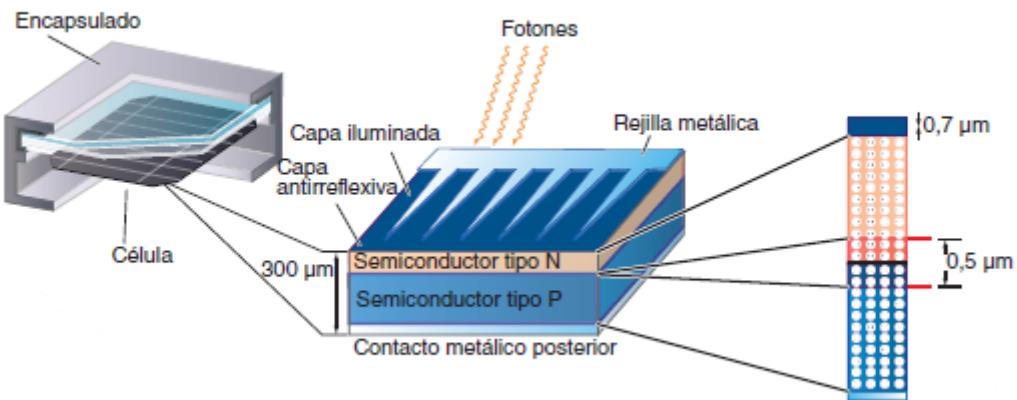


Figura 6. Estructura de una célula solar [6].

3.1.1. Parámetros fundamentales de la célula solar.

- Tensión de circuito abierto (V_{OC}): El voltaje máximo que se obtiene en los extremos de la célula solar, se da cuando no está conectada a ninguna carga, está al aire. Es una característica ligada al material con el que está hecha la célula [6].
- Corriente de cortocircuito (I_{SC}): La corriente máxima que puede circular por la célula. Se produce cuando cortocircuitamos sus terminales entre sí [6].

En la figura 7 [6] se puede ver la V_{OC} en el apartado a) y la I_{SC} en el apartado b):

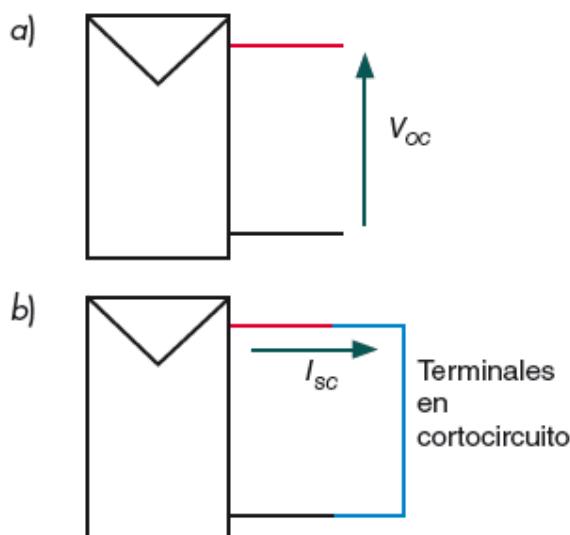


Figura 7. Lugares donde medir la V_{OC} (a) y la I_{SC} (b) [6].

Cuando una célula solar se conecta a una carga, la tensión y la intensidad fluctúan.

Hay dos parámetros para los cuales la potencia obtenida será la máxima (P_{max}): la tensión para potencia máxima (V_{max}) y la intensidad para potencia máxima (I_{max}), que van a ser menores que V_{OC} y I_{SC} .

Según estos valores, la potencia máxima que puede dar la célula solar se determina a partir de la ecuación 2, mientras que el rendimiento de la célula solar o factor de Forma (FF) se calcula a partir de la ecuación 3.

$$\bullet \quad P_{max} = V_{max} \cdot I_{max} \quad (\text{Ec.2})$$

$$\bullet \quad FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (\text{Ec.3})$$

En concreto, el FF es el cociente entre la P_{max} que puede dar la célula a la carga y el producto entre la V_{OC} y la I_{SC} . Habitualmente, los valores típicos de la FF son 0,7 o 0,8 [6].

Como se ha explicado anteriormente, una célula solar convierte la radiación solar en energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico.

La corriente eléctrica que transmite la célula solar a una carga se debe a dos componentes internas de corriente que son contrarias:

- Corriente de iluminación (I_L o I_{ph}): La corriente que se crea cuando la radiación solar ilumina la célula [6].
- Corriente de oscuridad (I_D): La corriente creada por la recombinación de los electrones con los huecos (ecuación 4) [7].

$$\bullet \quad I_D(V) = I_0 \cdot \left[\exp^{\frac{e \cdot V}{K \cdot T_c}} - 1 \right] \quad (\text{Ec.4})$$

Siendo:

I_o : Corriente de saturación en oscuridad del diodo

V : Tensión aplicada al diodo

K : Constante de Boltzmann

T_c : Temperatura del diodo (en grados Kelvin)

e : carga del electrón, igual a $1.6021 \cdot 10^{-19}$ (C)

El funcionamiento de una célula solar se caracteriza a través una curva que representa los valores de voltaje y corriente en los que, teóricamente, funcionará la célula solar.

En la figura 8 [7] se puede ver como se llega a la curva final, mientras que, con las siguientes ecuaciones se puede calcular los valores en los que puede llegar a funcionar una célula solar:

$$I = I_{ph} - I_D \quad (\text{Ec.6})$$

$$I = I_L - I_o \cdot \left[\exp \frac{e \cdot V}{K \cdot T_c} - 1 \right] \quad (\text{Ec.7})$$

CARACTERÍSTICA I-V DE ILUMINACIÓN

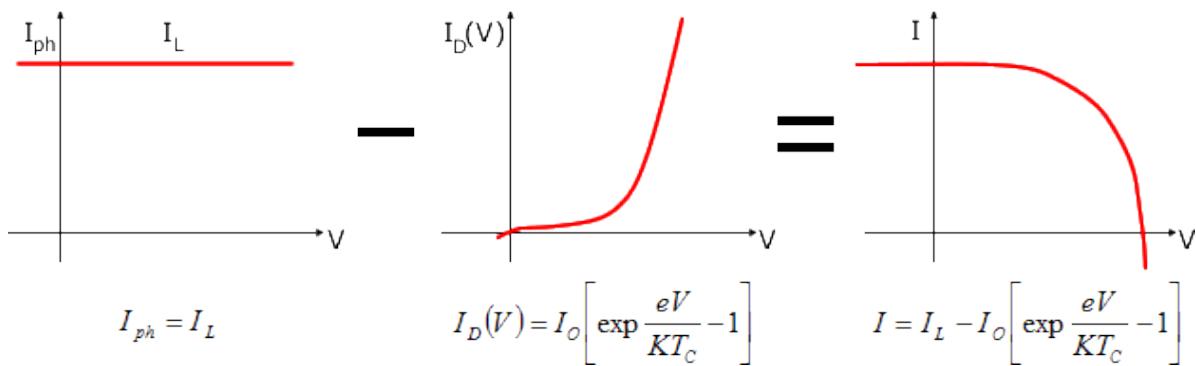


Figura 8. Curva característica de una célula fotovoltaica [7].

- **Eficiencia (η):** Es la potencia máxima que puede crear la célula solar dividida entre la irradiancia que recibe la célula multiplicada por el área de la célula; todo esto, multiplicado por 100 para convertirlo en porcentaje [7]:

$$\eta = \frac{P_{max} (W)}{Irradiancia \left(\frac{W}{m^2} \right) \cdot \text{Área} (m^2)} \cdot 100 \text{ (%)}$$
 (Ec.8)

Este parámetro es muy importante para determinar cuánta potencia de la que recibe la célula, mediante la radiación solar, es capaz de transformar en energía eléctrica. Por ello, mantendremos una iluminación constante.

En la figura 9 [8] se puede ver la evolución de las eficiencias de los distintos tipos de tecnologías de células solares a lo largo de los años.

Las DSSC, el tipo de células que se han fabricado y caracterizado en este TFG, son los círculos naranjas vacíos (blancos por dentro) de la esquina inferior derecha:

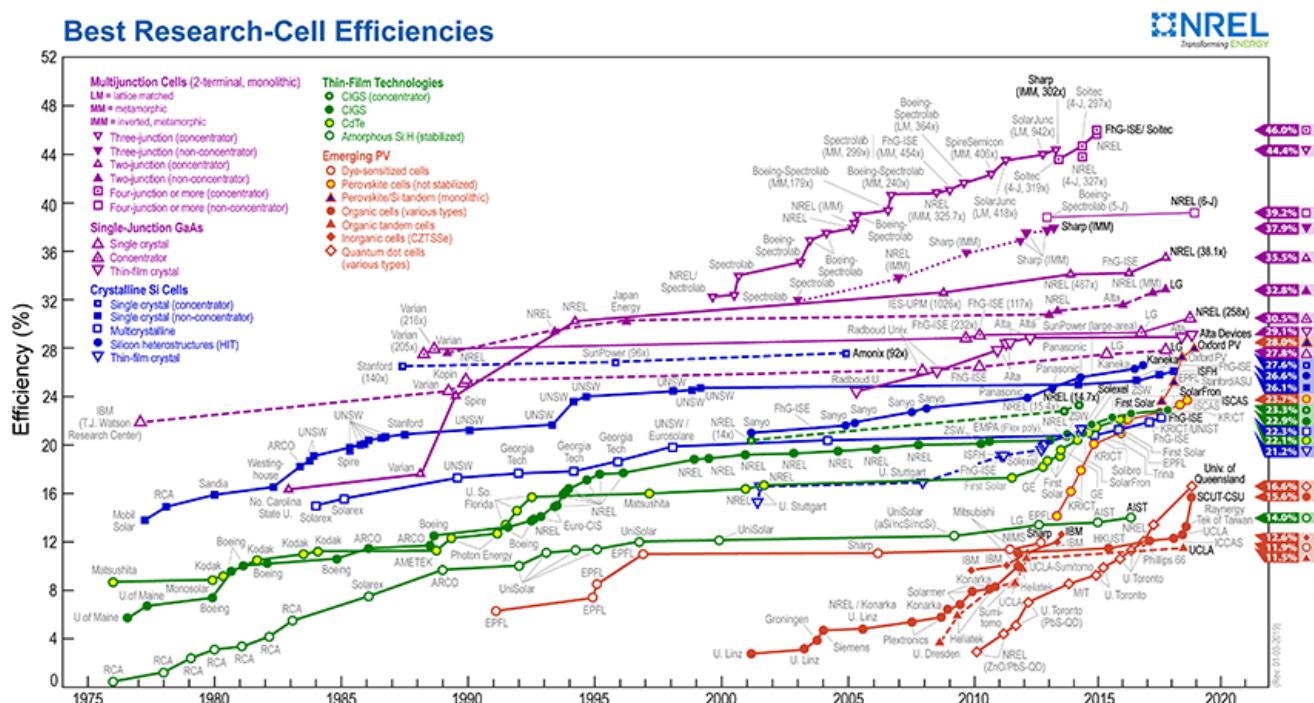


Figura 9. Evolución de la eficiencia de las células solares [8].

3.2. Potencia de una célula solar.

Una célula de tamaño estándar (10 x 10 cm) puede generar una potencia pequeña (1 o 2 W), por esto, habitualmente, es necesario relacionar varias células para poder proveer la potencia necesaria al sistema fotovoltaico de la instalación. De esta necesidad, aparece el concepto de panel solar o módulo fotovoltaico [6].

Según cómo conectemos las células entre sí, tenemos dos tipos de conexión:

- Conexión en serie, que aumenta el voltaje total en los extremos del conjunto.
- Conexión en paralelo, que aumenta la intensidad total del conjunto [6].

La curva I-V de un módulo fotovoltaico depende tanto de la temperatura del módulo como de la irradiación solar que recibe.

El panel suministrará más energía eléctrica cuando recibe más irradiancia y/o cuando está a menor temperatura. Por esto, la curva de potencia del panel variará según estos parámetros [9].

En la figura 10 [10] se observa la variación que puede sufrir la curva I-V:

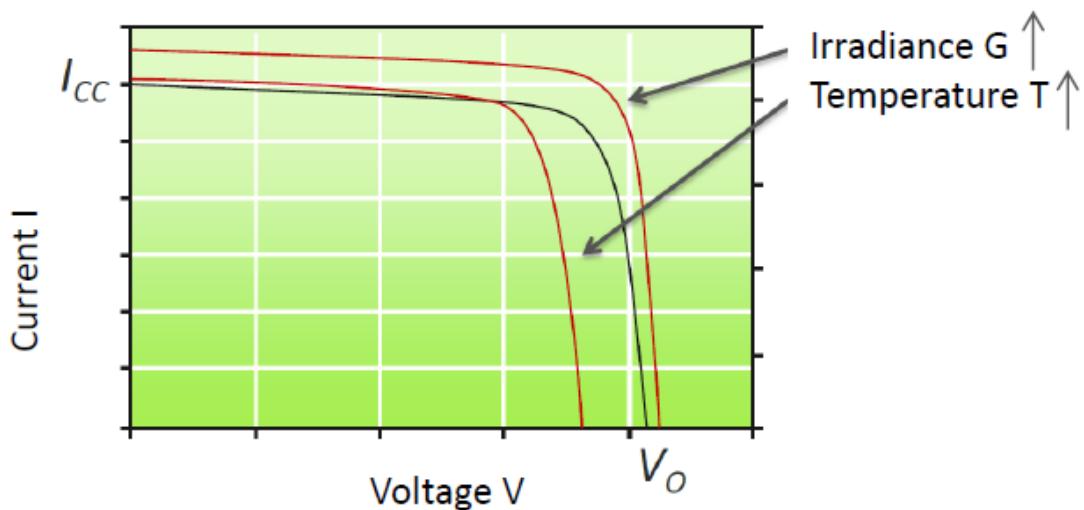


Figura 10. Variación de la potencia según la irradiancia y la temperatura [10].

La potencia se obtiene multiplicando los valores del voltaje y la intensidad. Si se traza la curva de la potencia, se puede observar un punto de máxima potencia (P_{max}), como se observa en la figura 11 [10]:

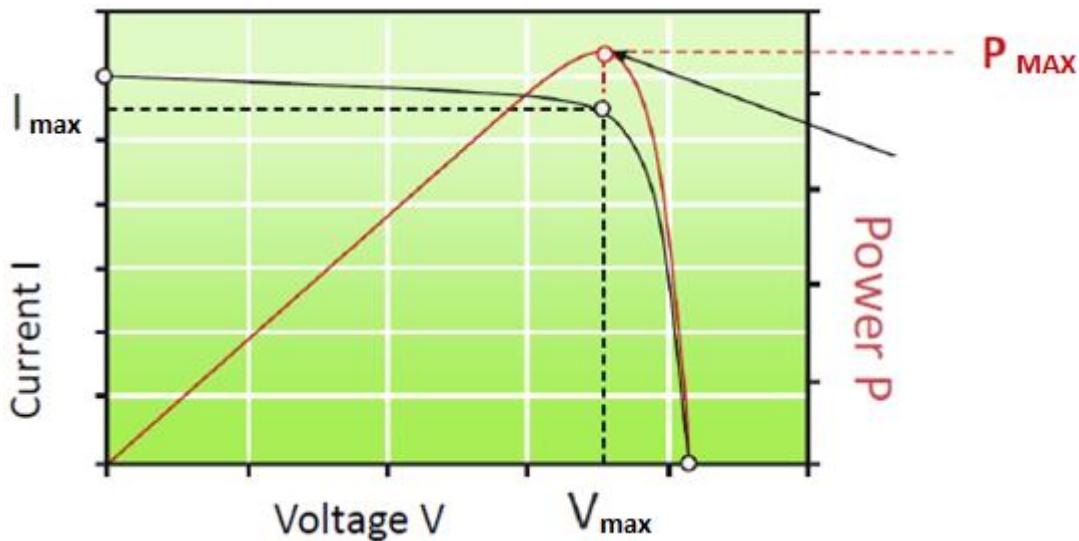


Figura 11. Curva de la potencia donde se muestra la P_{max} . [10].

Es obviamente ventajoso que el panel solar opere a máxima potencia, por lo que habrá que forzarlo a que así sea.

Para esto, se utilizan los seguidores del punto de máxima potencia (MPPT); unos dispositivos que monitorizan los cambios en la curva I-V y averiguan el P_{max} nuevo, manteniendo el voltaje y la corriente necesarias.

Los MPPT suelen estar integrados en otros componentes de la instalación solar como los controladores de carga o los inversores [9].

4. Construcción de las células solares sensibilizadas con tinte (DSSCs).

Las DSSCs son unidades que pueden transformar la luz en electricidad. Su eficiencia obedece a las propiedades de cada uno de los materiales usados.

Estas células solares se basan en sensibilizar un semiconductor con un tinte, obtenido de materiales orgánicos, capaz de captar un amplio margen del espectro solar.

Una DSSC está formada por un semiconductor sensibilizado con un tinte que forma el ánodo foto-sensibilizado y un contra-electrodo cubierto generalmente de grafito (cátodo), separados por un electrolito, formando un sistema foto-electro-químico.

En concreto, el ánodo foto-sensibilizado consiste de una película de un semiconductor de óxido metálico nano estructurado, en nuestro caso es dióxido de titanio (TiO_2). Esta película se distribuye en la cara conductora de un vidrio especial, y, en ella, posteriormente, se impregna un foto-sensibilizador, el tinte.

El contra-electrodo está hecho por el mismo tipo de vidrio, el cual tiene una cara conductora y la otra no conductora. En este caso, la cara conductora se recubre de grafito y se entrelaza con el ánodo mediante el electrolito.

4.1. Funcionamiento

A partir de los siguientes pasos, esquematizados en la figura 12 [11], se genera una corriente eléctrica a partir de fotones de la luz:

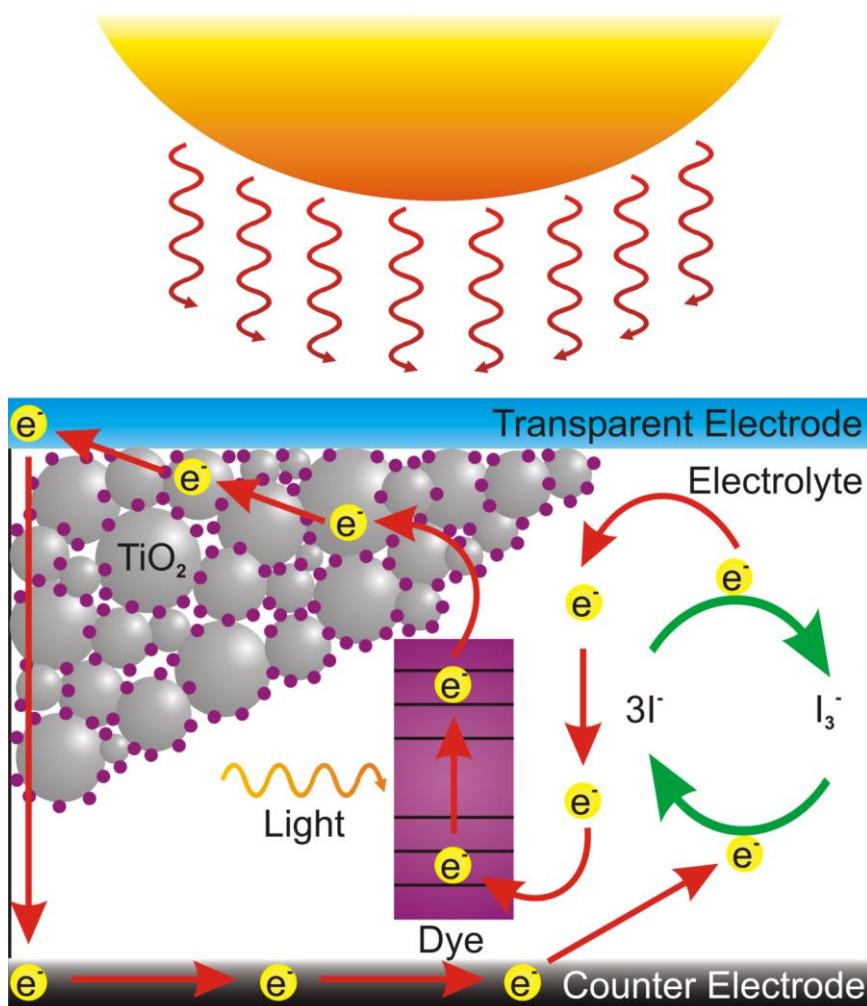


Figura 12. Esquema de funcionamiento de una DSSC [11].

1. Los fotones incidentes son captados por las moléculas del tinte foto-sensibilizador adsorbido en la superficie del TiO_2 .
2. Los electrones de la banda de valencia de las moléculas foto-sensibles se excitan desde el estado S al estado excitado S^* mediante la energía suministrada por los fotones absorbidos ($h\nu$), reacción r.1. Posteriormente, los electrones excitados que tienen suficiente energía como para sobrepasar la banda de energía prohibida del semiconductor (TiO_2), se inyectan en la banda de conducción del mismo.

Esto resulta en la oxidación del foto-sensibilizador S^+ , reacción r.2.

Ánodo:



3. Los electrones inyectados en la banda de conducción de TiO_2 son transportados mediante difusión hacia la cara conductora del ánodo donde, cuando completamos el circuito con una carga, viajan los electrones.

4. El foto-sensibilizador oxidado, S^+ , recoge los electrones aportados por el ion yoduro (I^-) del electrolito (r.3), volviendo a su estado fundamental S (r.4).



5. El ciclo se cierra por la reducción del mediador oxidado, I_3^- (r.5) en el contra-electrodo gracias a los electrones aportados al cerrar el circuito.

En resumen, los electrones se difunden hacia el contra-electrodo donde son trasladados por la solución electrolítica hacia el colorante nuevamente, recuperando su estado original [12] [13] [14].

Cátodo:



4.2. Componentes de una DSSC.

4.2.1. Electrodos: Ánodo y cátodo.

Los electrodos de la DSSC serán dos placas de vidrio, de unos 2.5 cm^2 de superficie, que tienen una de sus caras recubierta por un compuesto llamado ITO (óxido de estaño dopado con indio, en inglés: *Indium Tin Oxide*).

Adicionalmente, utilizaremos unas placas más gruesas y recubiertas de FTO (óxido de estaño dopado con indio, en inglés: *Fluorine Tin Oxide*) en lugar de ITO. Estas placas de FTO han sido facilitadas por el Grupo de Tecnologías Fotónicas (Departamento de Física Aplicada) de la Universidad de Zaragoza.

El vidrio es un material eléctricamente aislante, que no permite el paso de electricidad a través de él, por eso, se recubre una cara con ITO (o en su caso con FTO), que es conductor de la electricidad, lo cual será necesario para poder completar el circuito eléctrico por el cual deben circular los electrones.

Para identificar qué cara es la conductora (recubierta con ITO o FTO), habrá que, o bien utilizar un multímetro para comprobar la continuidad eléctrica de la cara, o bien exponer el vidrio a luz ultravioleta: la cara que no resplandezca bajo esta luz, es la cara conductora.

Nuestros electrodos serán como los vidrios que se muestran en las figuras siguientes:

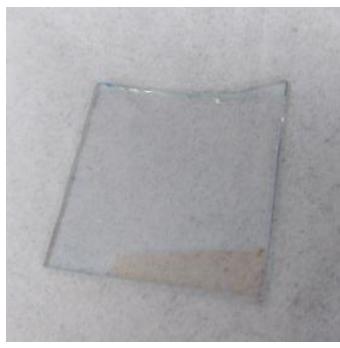


Figura 13. Placa recubierta con ITO en una de sus caras (Autoría propia).



Figura 14 Placa recubierta con FTO en una de sus caras (Autoría propia).

4.2.2. El semiconductor.

En general se utiliza el TiO₂ (figura 15), ya que es semiconductor de óxido metálico nano estructurado muy poroso, y de gran área superficial, lo cual permitirá que el tinte se impregne de manera óptima en él.



Figura 15. Dióxido de titanio (Autoría propia).

4.2.3. El tinte.

La función del tinte en las DSSC es la de absorber los fotones de la luz para convertirlos en electrones libres que puedan circular por un circuito externo.

La excitación que produce el fotón ocurre en las moléculas del tinte, que traslada un electrón al semiconductor, comenzando así el ciclo que seguirán los electrones para producir corriente.

El TiO₂ solamente puede ser excitado con radiación ultravioleta. El tinte amplía el rango de absorción del espectro electromagnético hacia longitudes de onda mayores, hacia la zona visible e infrarroja del espectro [15].

Véase la siguiente figura [16]:

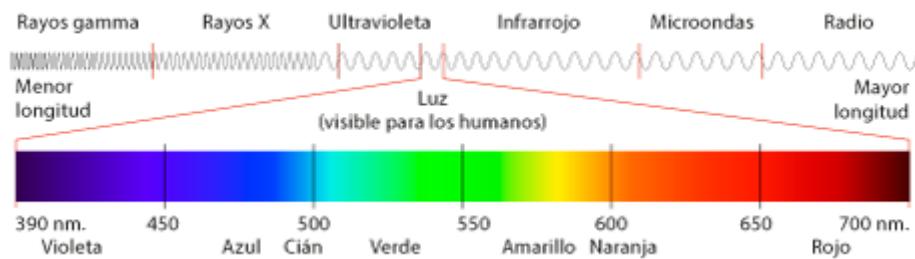


Figura 16. Espectro electromagnético [16].

4.2.3.1. Funcionamiento del tinte.

Los átomos tienen un determinado número de electrones, que están distribuidos alrededor de su núcleo, formando lo que se denominan orbitales atómicos; cada uno de estos orbitales atómicos tiene una energía fija.

Los electrones comienzan a llenar los orbitales atómicos de menor a mayor energía. En cada uno de estos orbitales atómicos, solamente puede haber dos electrones como máximo.

En las moléculas, los orbitales atómicos se recombinan para formar orbitales moleculares, cada uno de estos orbitales moleculares tienen también una energía fija.

El número total de electrones de una molécula es el total de electrones de los átomos que la forman. Estos electrones llenan los orbitales moleculares de la misma manera que llenan los orbitales atómicos, de menor a mayor energía. De manera similar a los orbitales atómicos, solo puede haber dos electrones como máximo.

El orbital molecular lleno de electrones, que posea la mayor energía se denomina HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), y el orbital que no tenga electrones y que posea la más baja energía se denomina LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Para que el tinte sea capaz de absorber radiación electromagnética, es imperativo que esta radiación posea una energía equivalente a la necesaria para que un electrón pase del HOMO al LUMO. Si la energía que posee la radiación no es igual a la diferencia entre los estados HOMO y LUMO, no será absorbida por el tinte [17] [18].

Se dice que una molécula se encuentra en estado fundamental cuando tiene todos sus electrones en los orbitales de menor energía, en cambio, cuando el tinte absorbe la radiación, un electrón pasa del HOMO al LUMO, decimos que la molécula está en estado excitado [17].

La inyección de electrones se muestra en la figura siguiente [18]:

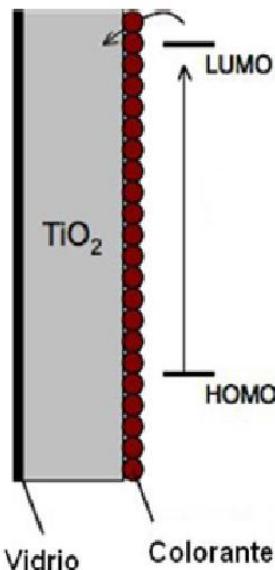


Figura 17. Esquema de la inyección de electrones desde el estado excitado del tinte a la banda de conducción del semiconductor [18].

4.2.4. El electrolito.

El electrolito que utilizaremos es un par redox en disolución, que posibilita el transporte de electrones, gracias al sistema de reacciones de reducción – oxidación.

En nuestro caso, hemos usado el sistema redox triyoduro – yoduro ($I_3^- - I^-$).

La disolución utilizada tiene la siguiente concentración:



4.3. Montaje de las DSSC.

El paso previo a todos es identificar cuál de las dos caras de los vidrios es el conductor, esto se hará con un multímetro para comprobar su continuidad, o en su caso, su resistencia.

Se utilizará cinta adhesiva para fijar los vidrios, con la cara conductora hacia arriba, dejando un área total de 1.5 cm x 1.5 cm (2.25 cm^2). Uno de los lados deberá tener algo más de superficie tapada por la cinta para facilitar la posterior medida del voltaje e intensidad que proporcione la célula.

La disposición se muestra en la siguiente figura:

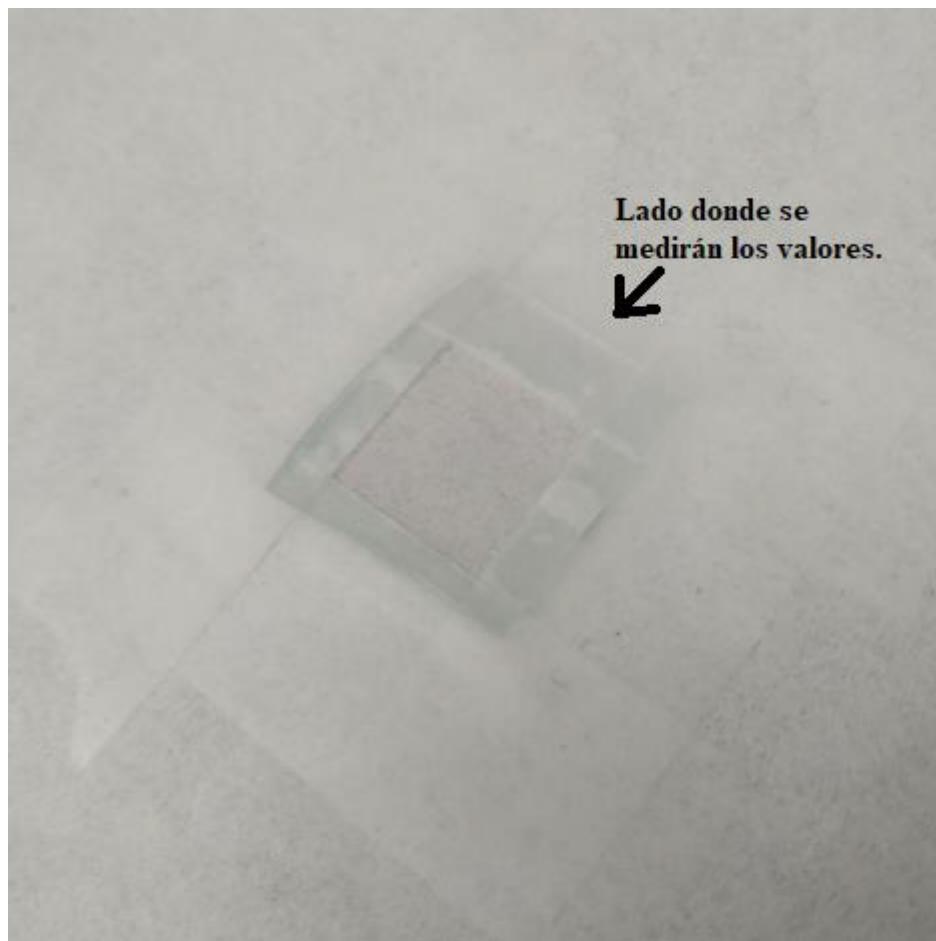


Figura 18. Fijación de los electrodos (Autoría propia).

4.3.1. Elaboración de la pasta semiconductor.

Utilizaremos 1 gramo de TiO_2 y unos 4 ml de etanol 96% para crear la pasta semiconductor (figuras 19 y 20). Se mezclará todo con una varilla de cristal hasta que la mezcla coja la consistencia deseada (figura 21).



+

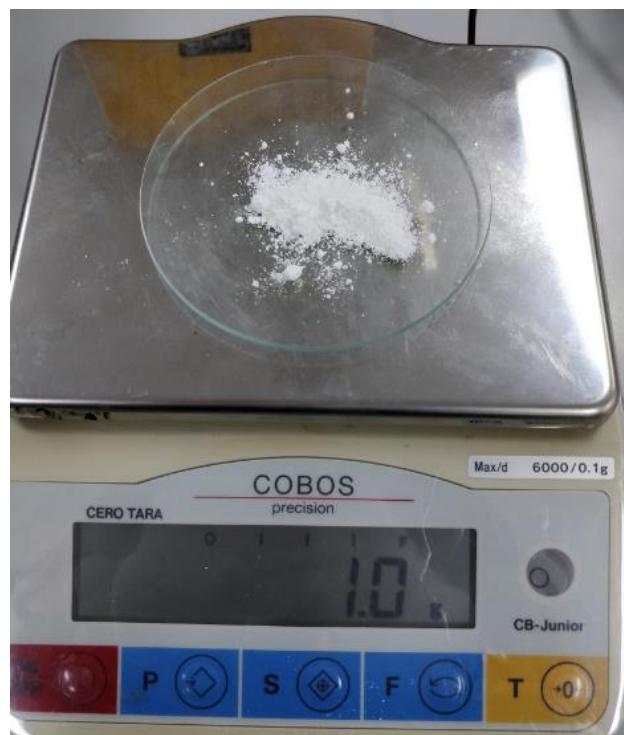


Figura 20. 4 mililitros de etanol 96% (Autoría propia). Figura 19. Un gramo de dióxido de titanio (Autoría propia).

=



Figura 21. Pasta semiconductor (Autoría propia).

Posteriormente, se impregna la pasta sobre la cara expuesta del electrodo:



Figura 22. Electrodo cubierto de la pasta semiconductor (Autoría propia).

Se quita cuidadosamente la cinta aislante que fija el electrodo, dejando expuesta el área de unos 2.25cm^2 :

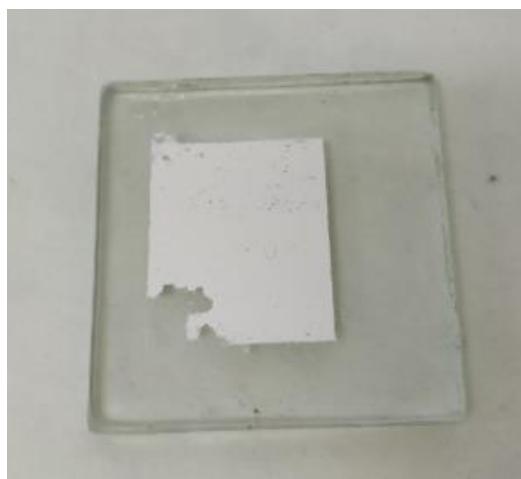


Figura 23. Electrodo sin la cinta aislante (Autoría propia).

Por último, el electrodo cubierto de pasta se coloca sobre una rejilla protectora, y ésta sobre un mechero Bunsen a unos $150 - 200^\circ\text{C}$ durante diez minutos para que se evapore el etanol, y luego en un rango de $400 - 500^\circ\text{C}$ durante cuarenta minutos para que la pasta se adhiera completamente al electrodo (sinterice sobre el electrodo).

La temperatura la monitorizaremos mediante una pistola térmica:



Figura 24. Electrodo siendo calentado sobre mechero Bunsen (Autoría propia).

Una vez pasado este tiempo, se dejará enfriar el electrodo a temperatura ambiente.

4.3.2. Elaboración del tinte e impregnación del electrodo de TiO₂

El primer paso para crear el tinte será el de moler el material orgánico escogido para extraer su jugo, en nuestro caso serán moras, y para otras placas serán utilizadas frambuesas:



Figura 25. Moras utilizadas para la creación del tinte (Autoría propia).

El segundo paso será el de añadir, al material orgánico molido, 12 mililitros de etanol 96% y 12 mililitros de ácido acético (HAc):



Figura 26. Ácido acético (Autoría propia).

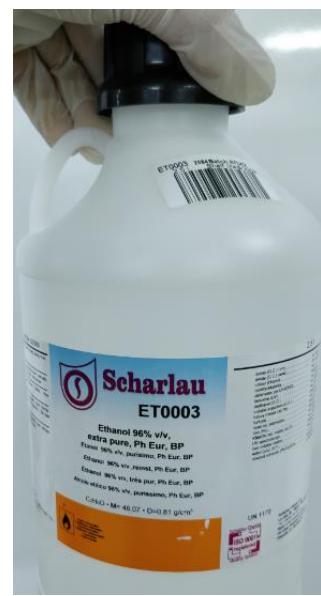


Figura 27. Etanol 96% (Autoría propia).



Figura 28. Mezcla de moras machacadas con HAc y etanol (Autoría propia).

Por último, para filtrar el tinte, colocaremos la mezcla anterior en un embudo con un filtro de café en el fondo. Este embudo lo pondremos sobre un matraz Kitasato y, mediante una válvula (pera de succión), haremos el vacío en el vaso para que se filtre bien el tinte (figura 29):



Figura 29. Extracción del tinte (Autoría propia).

Una vez esté a temperatura ambiente el electrodo con la pasta impregnada, la sumergiremos cuidadosamente en el tinte que hemos filtrado (figura 30), durante 10 minutos, y posteriormente, la extraeremos cuidadosamente.



Figura 30. Electrodo sumergido en el tinte (Autoría propia).

4.3.3. Preparación del cátodo.

Cubriremos el cátodo de hollín situándolo sobre la llama de un mechero Bunsen (Figura 31).

El hollín es materia particulada de pequeño tamaño constituida principalmente por carbono. Dependiendo de las condiciones en las que se forma, el hollín presenta una estructura más o menos grafítica. Se ha identificado que la presencia de grafeno en el contra-electrodo aumenta la eficacia general de conversión de la célula [19]. Así, en nuestro caso, la presencia de hollín facilitaría el paso de los electrones de la cara cubierta de ITO del cátodo, al electrolito que pondremos entre los dos electrodos de la célula solar.

Una vez cubierto, limpiaremos el exceso de hollín con papel de laboratorio de forma que quede la misma área que cubre la pasta de TiO_2 en el ánodo. Se dejará uno de los 4 lados más grande que los demás para facilitar la medida de voltaje e intensidad de la célula (figura 32).

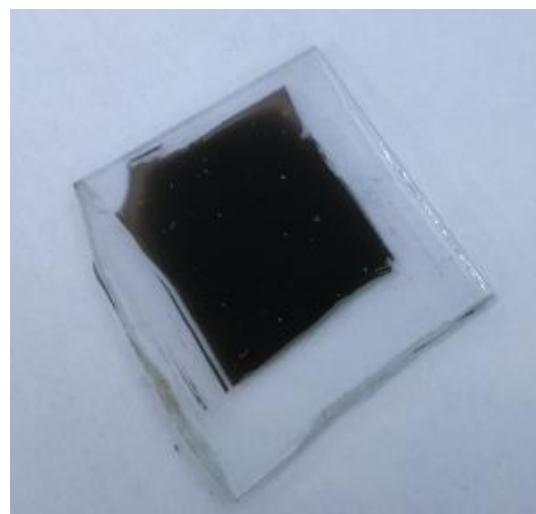


Figura 31 Cátodo siendo cubierto de hollín sobre un mechero Bunsen (Autoría propia).

Figura 32 Cátodo cubierto de hollín (Autoría propia).

4.3.4. Preparación del electrolito.

Como electrolito se ha utilizado una disolución que contiene aproximadamente $0.5\text{ M de KI (Yoduro Potásico)} + 0.05\text{ M I}_2\text{ (Yodo)}$:

Los cálculos para preparar la disolución de 100 mililitros de electrolito a partir de una disolución 0.5 M de KI e I₂ sólido, son los siguientes:

$$\frac{0.05\text{ mol I}_2}{1\text{ litro de disolución}} \cdot \frac{1\text{ litro de disolución}}{1000\text{ mililitros}} = \frac{5 \cdot 10^{-5}\text{ moles de I}_2}{\text{ml}} \cdot 100\text{ ml} = \\ = 5 \cdot 10^{-3}\text{ moles de I}_2 \text{ en 100 mililitros de disolución}$$

En nuestra disolución de 100 ml tiene que haber $5 \cdot 10^{-3}$ moles de I₂, por lo que, sabiendo que el peso molecular del yodo es de $\frac{254\text{ gramos de I}_2}{1\text{ mol de I}_2}$, calculamos el peso de yodo que necesitamos para obtener esos moles:

$$5 \cdot 10^{-3}\text{ moles de I}_2 \cdot \frac{254\text{ gramos de I}_2}{1\text{ mol de I}_2} = 1.27\text{ gramos de I}_2$$

Introducimos los 1.27 de gramos de I₂ en un matraz aforado de 100 mL y enrasamos con la disolución 0.5 M de KI hasta los 100 mL. Vamos removiendo cuidadosamente hasta que se disuelve todo el I₂.

4.3.5. Ensamblaje de la célula

Se pondrá una gota de electrolito sobre el área impregnada con TiO₂ del ánodo (figura 33) y se hará cuadrar esta área con el área cubierta de hollín del cátodo. Tras esto, se sujetarán los electrodos con dos pinzas de papelería.

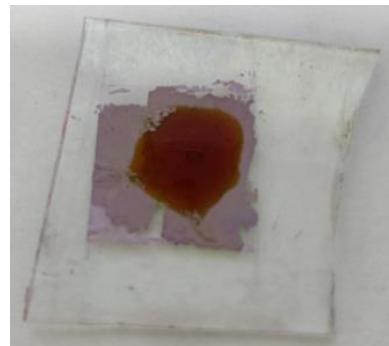


Figura 33 Ánodo con una gota de electrolito (Autoría propia).

En la figura 34 se puede ver una célula terminada:

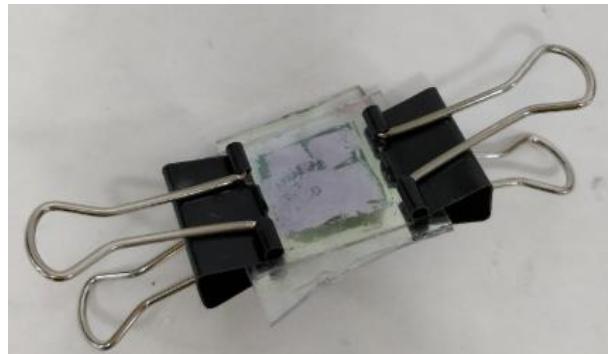


Figura 34 DSSC ensamblada (Autoría propia).

En la figura 35 se puede ver una célula conectada al multímetro:



Figura 35 DSSC conectada al multímetro (Autoría propia).

5. Control de condiciones ambientales.

Para la correcta medida de la potencia entregada por las placas, es necesario saber que la temperatura e iluminación en las cuales medimos la potencia, se mantienen constantes.

Para esto, se utilizará un Arduino UNO, una placa de desarrollo de hardware para construir dispositivos digitales y/o interactivos que puedan detectar y controlar objetos reales, mediante código informático y sensores físicos.

En nuestro caso, utilizaremos una resistencia dependiente de la luz (LDR) para controlar que el nivel de iluminación sea más o menos estable, un termistor negativamente dependiente de la temperatura (NTC) para controlar la temperatura a la que mediremos, que disminuirá exponencialmente su resistencia según aumente la temperatura.

Para guardar los datos de temperatura e iluminación, utilizaremos un adaptador que alberga una tarjeta de memoria MicroSD.

En la siguiente figura se muestra el montaje físico del sistema:

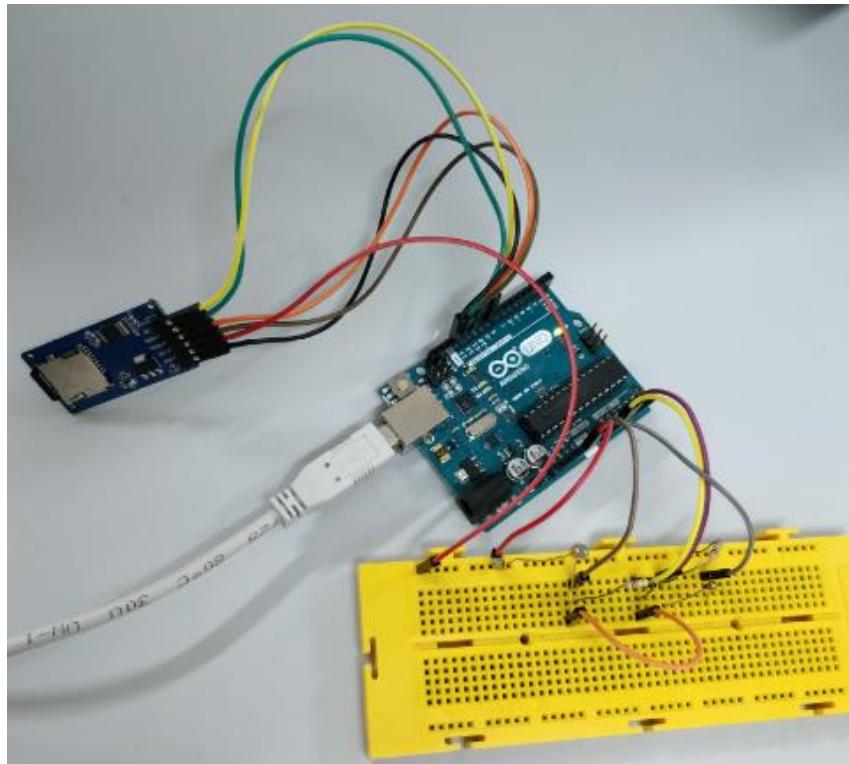


Figura 36 Montaje físico del sistema de monitorización ambiental (Autoría propia).

En la siguiente figura se muestra el esquema eléctrico de montaje del Arduino:

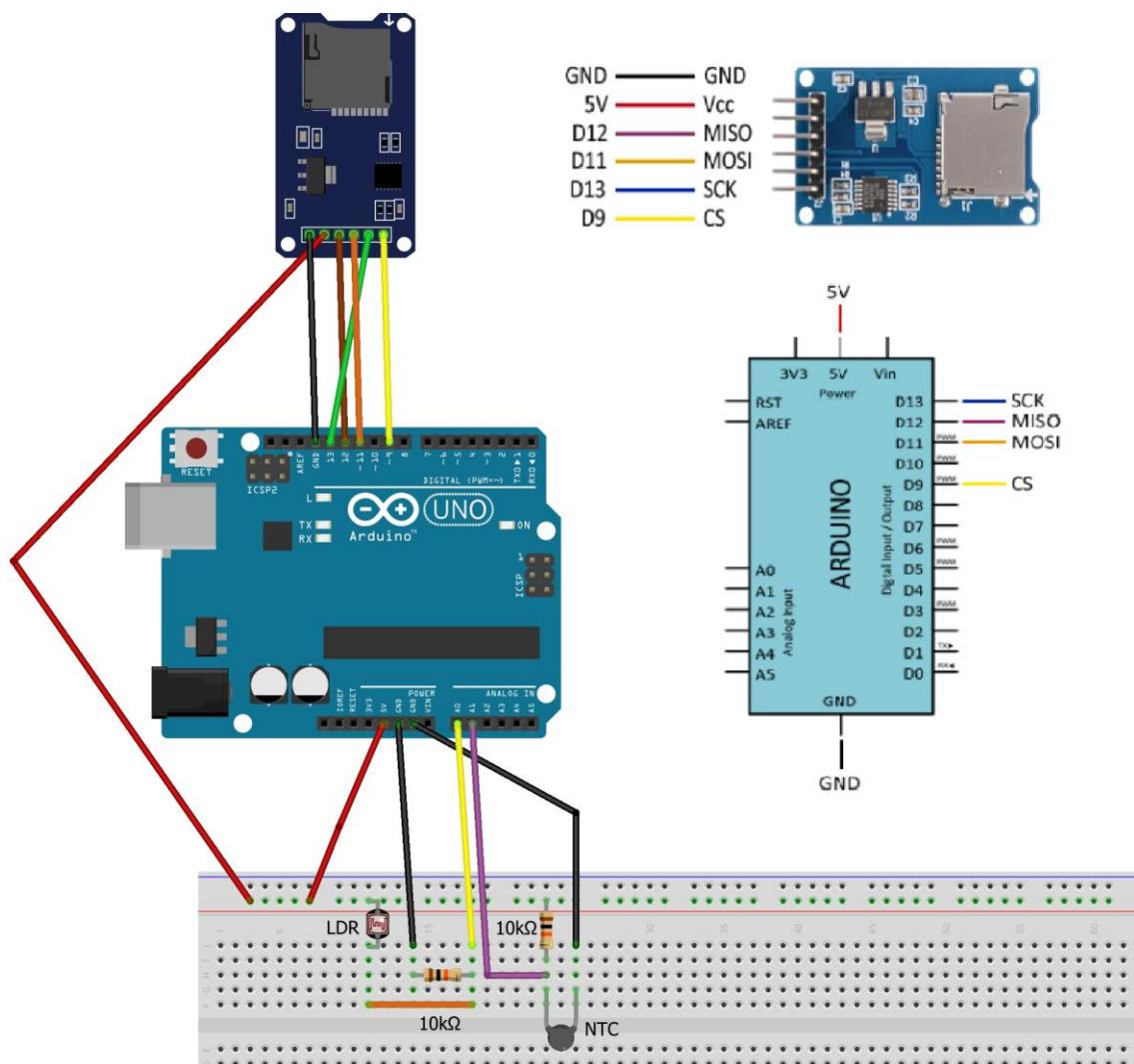


Figura 37 Esquema eléctrico del Arduino (Autoría propia).

5.2. Programación del Arduino.

Se programará el Arduino mediante el entorno de programación propio del proveedor (Arduino IDE).

En general, el programa mide la temperatura e iluminación, y, junto al tiempo, lo guarda en tres archivos diferentes en la MicroSD.

El código utilizado se adjunta como anexo en este TFG (Anexo II).

El diagrama de flujo del programa es el siguiente:

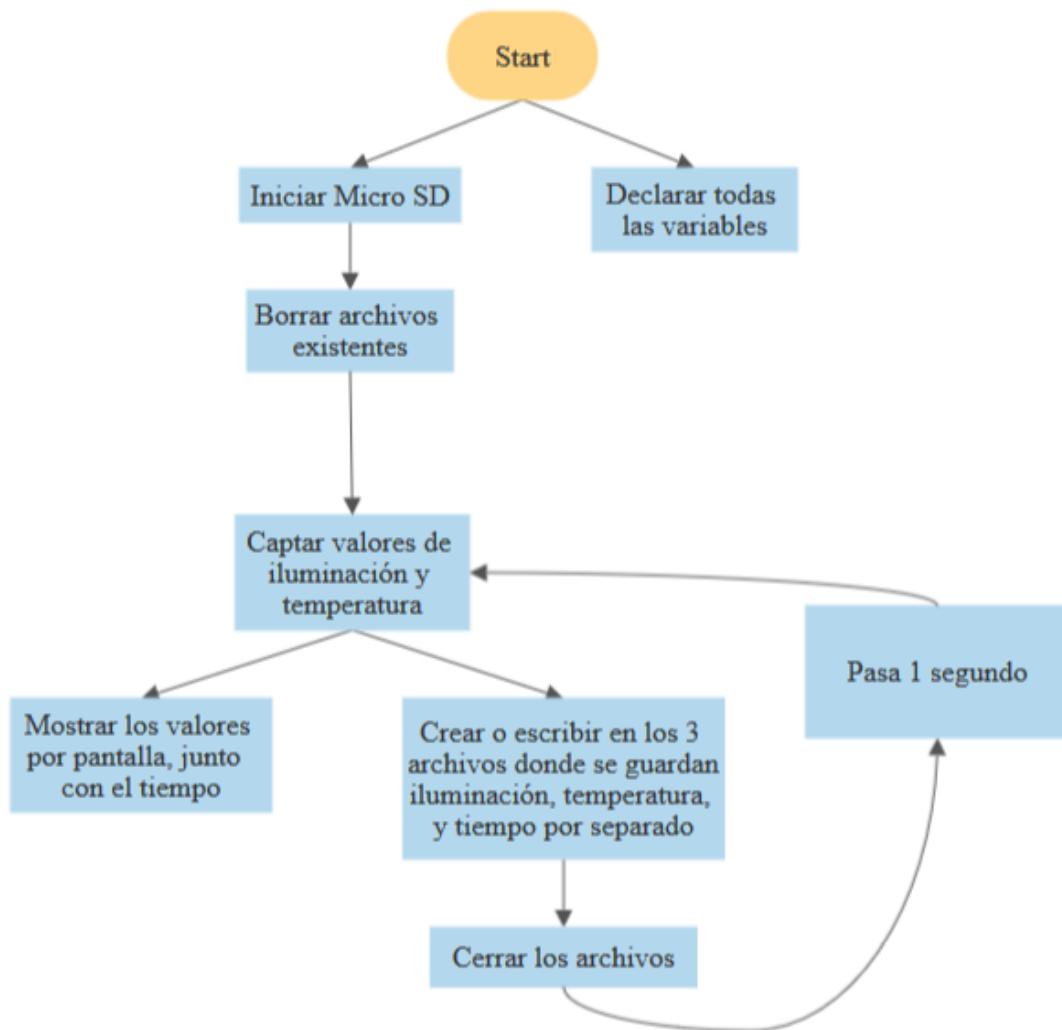


Figura 38 Diagrama de flujo del programa utilizado (Autoría propia).

6. Condiciones ambientales en los entornos de medida

Mediremos las diferentes células solares en tres entornos diferentes:

- Entorno 1: En el laboratorio donde se ha realizado la mayoría de trabajo práctico de este TFG, que está iluminado con tubos fluorescentes corrientes y a una temperatura estable.
- Entorno 2: En un “solárium” que ha sido construido como parte de este TFG y está formado por una luminaria LED de 8 W incrustada en el techo de una caja. Esto se ha hecho para medir bajo un entorno de iluminación controlada.
- Entorno 3: En las afueras del edificio, expuestos a luz natural.

Con el Arduino y un ordenador portátil, pondremos en marcha el programa para medir la iluminación y la temperatura.

La temperatura se guarda en grados centígrados, mientras que el valor que captamos de iluminación no tiene ninguna unidad de medida concreta (no lo traducimos a luxes), es un valor orientativo que nos sirve para saber que el nivel de iluminación es constante (no nos importa el valor en sí).

Las medidas se han realizado durante casi tres minutos en cada entorno y se han volcado los datos en gráficas en el Anexo IV.

En las figuras mostradas en los siguientes subapartados, se han puesto los niveles de iluminación y temperatura frente al tiempo, comprobando así su estabilidad en el tiempo.

6.2. Iluminación y temperatura en el laboratorio (entorno 1).

En la siguiente figura se muestran los datos en crudo obtenidos del sensor de iluminación (adimensionales) en el rango de tiempo medido, dentro del laboratorio:



Figura 39 Nivel de iluminación medido en el laboratorio, frente al tiempo (Autoría propia).

Como se puede ver, el nivel de iluminación se encuentra en un rango estable de entre 200 y 250.

En la siguiente figura se muestra la temperatura en el rango de tiempo medido, dentro del laboratorio:

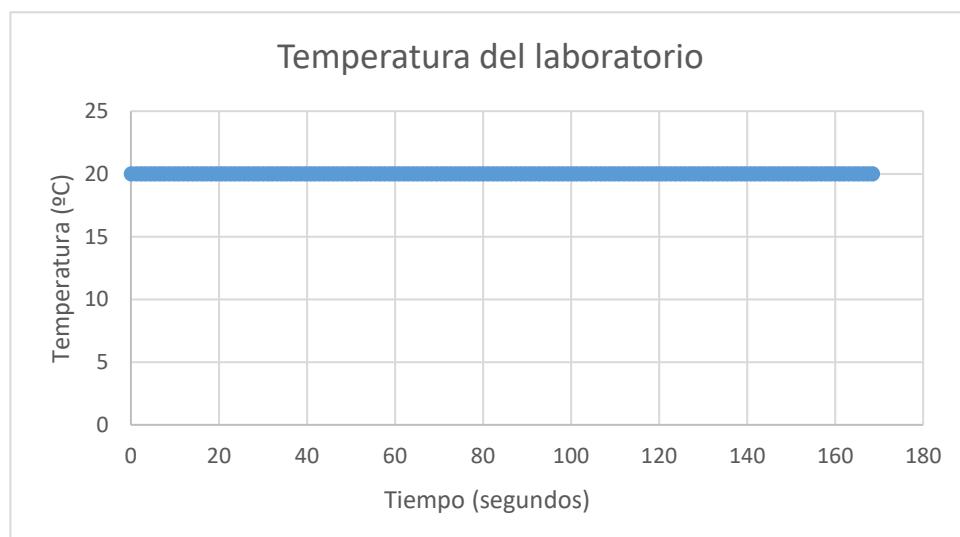


Figura 40 Temperatura medida en el laboratorio, frente al tiempo (Autoría propia).

Tal y como se puede apreciar, la temperatura se mantuvo en 20°C durante toda la medición.

6.3. Iluminación y temperatura en el solárium (entorno 2).

Con objetivo de tener un entorno con iluminación permanente y de igual intensidad, se creó el “solárium” que se puede ver en las siguientes figuras:

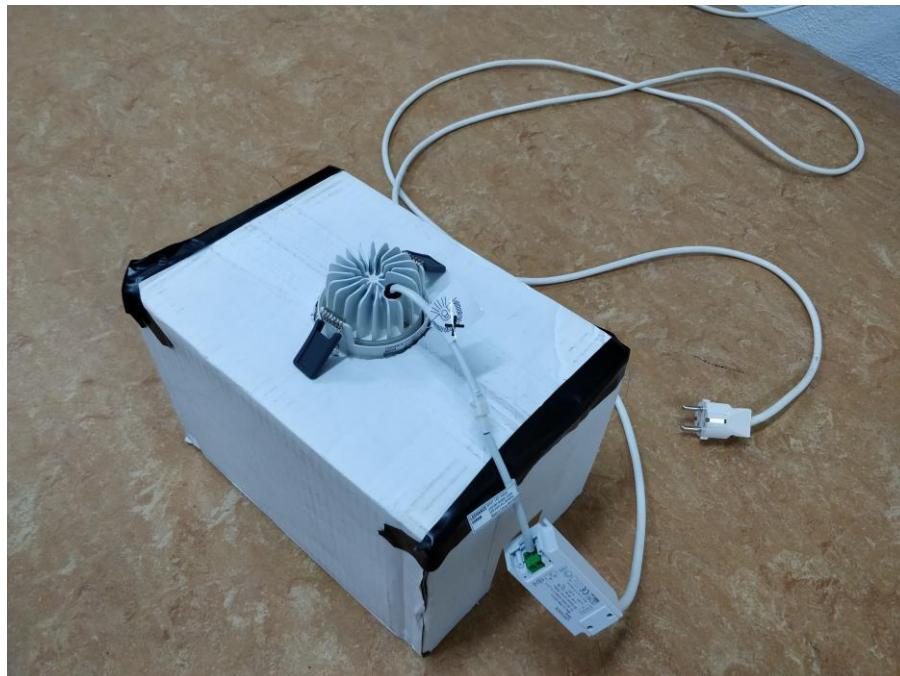


Figura 41 Exterior del solárium (Autoría propia).



Figura 42 Interior del solárium (Autoría propia).

Ahora vamos a ver los datos recogidos con el sistema de monitorización en el interior del solárium.

En la siguiente figura se muestran los datos en crudo obtenidos del sensor de iluminación (adimensional) en el rango de tiempo medido, dentro del solárium:

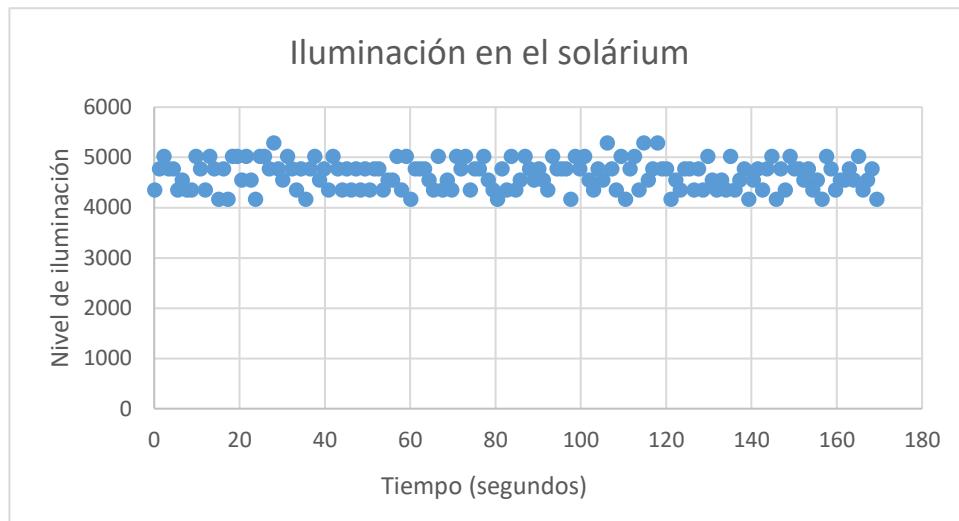


Figura 43 Nivel de iluminación medido en el solárium, frente al tiempo (Autoría propia).

Como se puede ver, el nivel de iluminación se encuentra en un rango estable de entre 4000 y 5000.

Este rango de 1000 unidades de variación se debe a la exposición del circuito a una iluminación elevada y a poca distancia, y al ruido electrónico que sufre el circuito, debido a la inestabilidad de las conexiones con la *protoboard*.

En la siguiente figura se muestra la temperatura en el rango de tiempo medido, dentro del laboratorio:

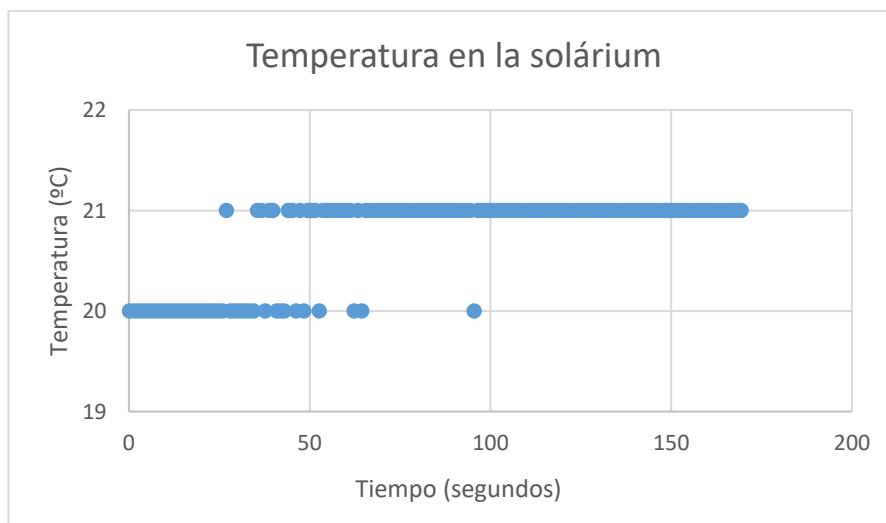


Figura 44 Temperatura medida en el solárium, frente al tiempo (Autoría propia).

Se puede observar que la temperatura se acaba estabilizando en 21°C tras un minuto de medición.

6.4. Iluminación y temperatura en el exterior (entorno 3).

En la siguiente figura se muestran los datos en crudo obtenidos del sensor de iluminación (adimensional) en el rango de tiempo medido, en el exterior de la Universidad:

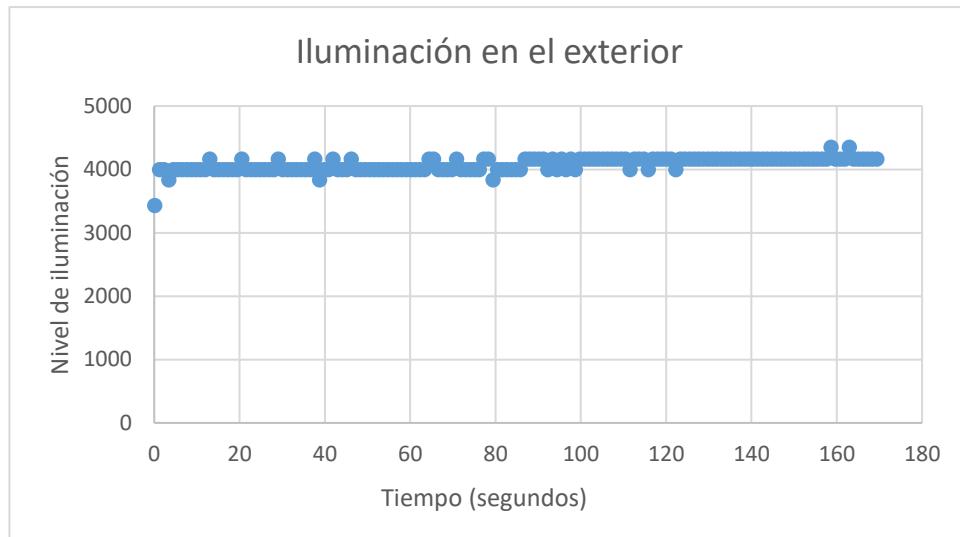


Figura 45 Nivel de iluminación medido en el exterior de la Universidad, frente al tiempo (Autoría propia).

Se puede ver que la iluminación con luz natural es mucho más estable que en los otros dos casos; se mantiene alrededor de 4000.

En la siguiente figura se muestra la temperatura en el rango de tiempo medido, en el exterior de la universidad:

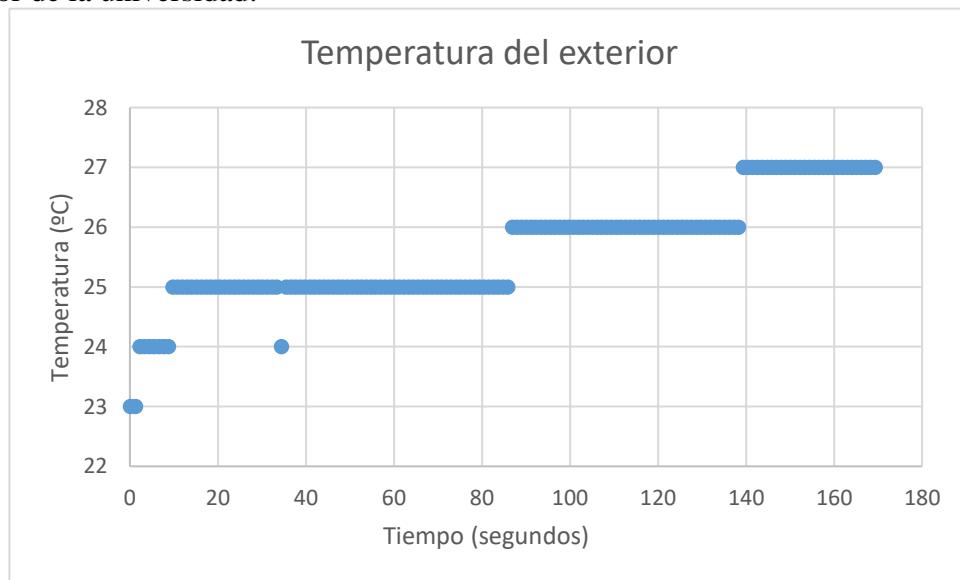


Figura 46 Temperatura medida en el exterior de la Universidad, frente al tiempo (Autoría propia).

La temperatura acabó manteniéndose en 27°C, una vez se calentó a temperatura ambiente el sensor de temperatura.

7. Resultados obtenidos

Se han fabricado un total de nueve células solares, tres de las cuales tienen una estructura diferente a las demás, por lo que se incluirán en un anexo (Anexo III).

En la figura 47 se ven las nueve células fabricadas, siendo las tres inferiores las que se estudian en el Anexo III:



Figura 47 Las nueve DSSC fabricadas.

Nos centraremos en estas seis células:

- DSSC de ITO tintada con moras. “M I” para abreviar.
- DSSC de FTO tintada con moras #1. “M F 1” para abreviar.
- DSSC de FTO tintada con moras #2. “M F 2” para abreviar.
- DSSC de ITO tintada con frambuesas. “F I” para abreviar.
- DSSC de FTO tintada con frambuesas, cuya capa de TiO_2 es fina. “F F C F” para abreviar.
- DSSC de FTO tintada con frambuesas, cuya capa de TiO_2 es gruesa. “F F C G” para abreviar.

Se han medido con un multímetro por triplicado los valores de voltaje e intensidad de todas las células en cada uno de los tres escenarios ya explicados.

Primero, se van a mostrar las tablas con los valores obtenidos en mili voltios y micro amperios.

Después, se van a mostrar tablas que contienen los valores transformados a voltios y amperios.

Por último, aparecerán las tablas que enseñan la potencia en vatios obtenida de las placas; la potencia es la multiplicación de los valores de voltaje e intensidad ya que la generación fotovoltaica es en corriente continua.

7.2. Valores obtenidos en el laboratorio (entorno 1)

Tabla 1 Valores de voltaje (milivoltios) e intensidad (micro amperios) medidos en el laboratorio.

Valores en milivoltios y micro amperios		Laboratorio					
		Voltaje (mV)			Intensidad (μ A)		
M I	2,5	1,8	2		1,3	1,7	1,4
M F 1	38	35	36		0,4	0,4	0,4
M F 2	15	11,6	12,8		1	0,95	1,1
F I	2,5	3	2,81		0,9	0,5	0,95
F F C F	0,5	0,4	0,4		0,4	0,3	0,45
F F C G	0,4	1	0,6		0,3	0,4	0,4

Tabla 2 Valores en voltaje (voltios) e intensidad (amperios) obtenidos en el laboratorio.

Cambio de valores a voltios y amperios		Laboratorio					
		Voltaje (V)			Intensidad (A)		
M I	0,0025	0,0018	0,002		0,0000013	0,0000017	0,0000014
M F 1	0,038	0,035	0,036		0,0000004	0,0000004	0,0000004
M F 2	0,015	0,0116	0,0128		0,000001	0,00000095	0,0000011
F I	0,0025	0,003	0,00281		0,0000009	0,0000005	0,00000095
F F C F	0,0005	0,0004	0,0004		0,0000004	0,0000003	0,00000045
F F C G	0,0004	0,001	0,0006		0,0000003	0,0000004	0,0000004

Tabla 3 Valores de potencia en vatios obtenidos en el laboratorio.

Potencia en vatios	Potencia (W)			Media
M I	3,25E-09	3,06E-09	2,8E-09	3,03667E-09
	1,52E-08	1,4E-08	1,44E-08	1,45333E-08
	1,5E-08	1,102E-08	1,408E-08	1,33667E-08
F I	2,25E-09	1,5E-09	2,67E-09	2,13983E-09
	2E-10	1,2E-10	1,8E-10	1,66667E-10
	1,2E-10	4E-10	2,4E-10	2,53333E-10

7.3. Valores obtenidos en el solárium (entorno 2)

Tabla 4 Valores de voltaje (milivoltios) e intensidad (microamperios) medidos en el solárium.

Valores en milivoltios y microamperios	Solárium					
	Voltaje (mV)			Intensidad (μA)		
M I	1,2	1	1,1	1,5	1,3	1,2
M F 1	37	34	35	0,13	0,4	0,3
M F 2	17,5	13,2	14,6	1,27	0,88	1,07
F I	3	2,5	2,2	1,6	1,4	1,5
F F C F	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4
F F C G	0,1	0,4	0,2	0,1	0,2	0,2

Tabla 5 Valores de voltaje (voltios) e intensidad (amperios) obtenidos en el solárium.

Cambio de valores a voltios y amperios	Solárium					
	Voltaje (V)			Intensidad (A)		
M I	0,0012	0,001	0,0011	0,0000015	0,0000013	0,0000012
M F 1	0,037	0,034	0,035	0,00000013	0,0000004	0,0000003
M F 2	0,0175	0,0132	0,0146	0,00000127	0,00000088	0,00000107
F I	0,003	0,0025	0,0022	0,0000016	0,0000014	0,0000015
F F C F	0,0004	0,0003	0,0004	0,0000003	0,0000003	0,0000004
F F C G	0,0001	0,0004	0,0002	0,0000001	0,0000002	0,0000002

Tabla 6 Valores de potencia en vatios obtenidos en el solárium.

Potencia en vatios	Potencia (W)			Media
M I	1,8E-09	1,3E-09	1,32E-09	1,47333E-09
M F 1	4,81E-09	1,36E-08	1,05E-08	9,63667E-09
M F 2	2,22E-08	1,16E-08	1,5622E-08	1,64877E-08
F I	4,8E-09	3,5E-09	3,3E-09	3,86667E-09
F F C F	1,2E-10	9E-11	1,6E-10	1,23333E-10
F F C G	1E-11	8E-11	4E-11	4,33333E-11

7.4. Valores obtenidos en el exterior (entorno 3)

Tabla 7 Valores de voltaje (milivoltios) e intensidad (microamperios) medidos en el exterior.

Valores en milivoltios y microamperios	Exterior					
	Voltaje (mV)			Intensidad (μA)		
M I	0,9	1,1	1,1	1,3	1,1	1,2
M F 1	35	35	36	1,3	1,2	1,1
M F 2	38	38	35	1,5	1,1	1,2
F I	1,1	1,3	1,9	1,4	2,7	1,7
F F C F	0,4	0,2	1,1	0,3	0,2	0,8
F F C G	1,1	1,5	1,9	0,6	1	1,5

Tabla 8 Valores de voltaje (voltios) e intensidad (amperios) obtenidos en el exterior.

Cambio de valores a voltios y amperios	Exterior					
	Voltaje (V)			Intensidad (A)		
M I	0,0009	0,0011	0,0011	0,0000013	0,0000011	0,0000012
M F 1	0,035	0,035	0,036	0,0000013	0,0000012	0,0000011
M F 2	0,038	0,038	0,035	0,0000015	0,0000011	0,0000012
F I	0,0011	0,0013	0,0019	0,0000014	0,0000027	0,0000017
F F C F	0,0004	0,0002	0,0011	0,0000003	0,0000002	0,0000008
F F C G	0,0011	0,0015	0,0019	0,0000006	0,000001	0,0000015

Tabla 9 Valores de potencia en vatios obtenidos en el exterior.

Potencia en vatios	Potencia (W)			Media
M I	1,17E-09	1,2E-09	1,32E-09	1,23333E-09
M F 1	4,55E-08	4,2E-08	3,96E-08	4,23667E-08
M F 2	5,7E-08	4,2E-08	4,2E-08	4,69333E-08
F I	1,54E-09	3,5E-09	3,23E-09	2,76E-09
F F C F	1,2E-10	4E-11	8,8E-10	3,46667E-10
F F C G	6,6E-10	1,5E-09	2,85E-09	1,67E-09

Se ha hecho la media de las potencias medias de los tres entornos y, en la figura 48 se muestra la potencia media que ha generado cada una de las células:

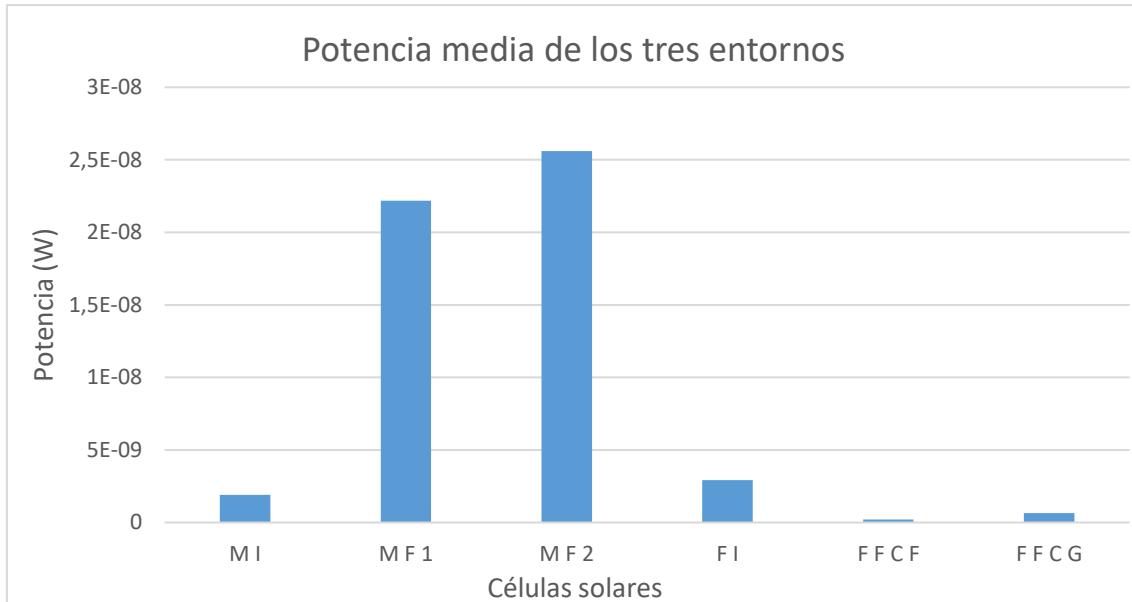


Figura 48 Potencia media de las seis DSSC en los tres entornos de medida.

Se puede ver claramente que dos de las seis DSSC destacan sobre las demás: “M F 1” y “M F 2”, siendo “M F 2” la superior de las dos en cuanto a potencia entregada.

Incluso en los valores máximos, nos movemos en un rango de potencia muy bajo, del orden de entre 2 y $2,5 \cdot 10^{-8}$ W.

8. Análisis de los resultados

Los valores que vamos a analizar van a ser los de la media de potencia, ya que engloban a los de voltaje e intensidad.

Para poder analizar de manera más exhaustiva los resultados utilizaremos el programa informático estadístico Minitab 17.

En primer lugar, analizaremos la igualdad de varianzas de los valores para confirmar si todas las varianzas son iguales, o si hay alguna diferente.

Hipótesis planteadas:

- Hipótesis nula (H_0): Todas las varianzas son iguales
- Hipótesis alternativa (H_1): Por lo menos una varianza es diferente

En este caso (nivel de confianza del 95 %) el *p*-valor es inferior de 0.05, por lo que se acepta la hipótesis alternativa, como se puede ver en la figura siguiente:

Prueba de igualdad de varianzas: M I; M F 1; M F 2; F I; F F C F; F F C G

Método

Hipótesis nula Todas las varianzas son iguales
Hipótesis alterna Por lo menos una varianza es diferente
Nivel de significancia $\alpha = 0,05$

Se utiliza el método de Bartlett. Este método es exacto sólo para datos normales.

Intervalos de confianza de Bonferroni de 95% para desviaciones estándar

Muestra	N	Desv.Est.	IC
M I	3	0,000000009792533	(0,000000004182919; 0,0000000151547051)
M F 1	3	0,0000000176537281	(0,0000000075408593; 0,0000002732051465)
M F 2	3	0,0000000185445426	(0,0000000079213742; 0,0000002869911935)
F I	3	0,0000000008747639	(0,000000003736588; 0,0000000135376503)
F F C F	3	0,0000000001184311	(0,000000000505883; 0,0000000018328132)
F F C G	3	0,0000000008847871	(0,000000003779403; 0,0000000136927667)

Nivel de confianza individual = 99,1667%

Pruebas

Método	Estadística de prueba	Valor p
Bartlett	35,87	0,000

Figura 49 Prueba de igualdad de varianzas para las seis DSSC (Autoría propia).

Aceptamos con un nivel de confianza del 95 % que por lo menos una varianza es diferente, esto lo utilizaremos a la hora de hacer la siguiente prueba.

A continuación, haremos una prueba ANOVA: análisis de varianza unifactorial con un nivel de confianza del 95% ($\alpha=0.05$) para comprobar si las medias de dos o más poblaciones son iguales o no, en nuestro caso las poblaciones son las seis células.

- Hipótesis nula (H_0): Todas las medias son iguales
- Hipótesis alternativa (H_1): No todas las medias son iguales

En la siguiente figura se ve el resumen de la prueba:

ANOVA de un solo factor: M I; M F 1; M F 2; F I; F F C F; F F C G

Método

Hipótesis nula	Todas las medias son iguales
Hipótesis alterna	No todas las medias son iguales
Nivel de significancia	$\alpha = 0,05$

No se presupuso igualdad de varianzas para el análisis.

Información del factor

Factor	Niveles	Valores
Factor	6	M I; M F 1; M F 2; F I; F F C F; F F C G

Prueba de Welch

Fuente	Num	GL	Valor F	Valor p
		GL		
Factor	5	4,75592	6,08	0,038

Comparaciones en parejas de Games-Howell

Agrupar información utilizando el método de Games-Howell y una confianza de 95%

Factor	N	Media	Agrupación
M F 2	3	0,0000000255958889	A
M F 1	3	0,0000000221788889	A
F I	3	0,0000000029221667	A
M I	3	0,0000000019144444	A
F F C G	3	0,0000000006555556	A
F F C F	3	0,0000000002122222	A

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Figura 50 Prueba ANOVA de un solo factor para las seis DSSC (Autoría propia).

Se observa que el *p-valor* es menor de 0.05, por lo que se acepta la hipótesis alternativa de que no todas las medias son iguales. Se observa que “M F 2” y “M F 1” tienen una media de potencia mayor a las demás.

En la parte inferior de la imagen se ve que, mediante el método de Games-Howell, todas las células comparten la misma letra (A), por lo que sus medias no tienen diferencias significativas.

Aun así, se observa que “M F 2” y “M F 1” tienen una media de potencia mayor a las demás.

En la siguiente figura se puede ver los intervalos de confianza del 95% de cada una de las DSSC comparadas entre sí:

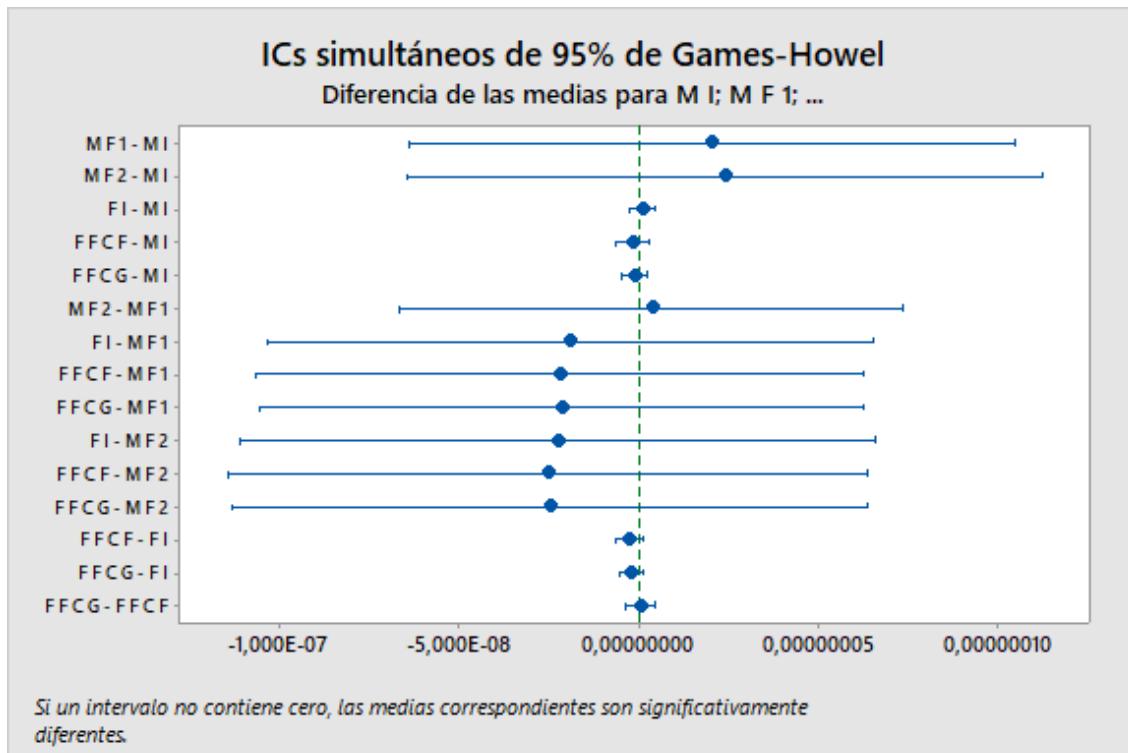


Figura 51 Intervalos de confianza del 95% para las DSSC (Autoría propia).

Esta gráfica se interpreta de la siguiente manera:

En cada par de comparación se enfrenta una célula a otra; si el punto de la gráfica está en la parte derecha del eje 0, la primera célula que aparece en el par es la superior del par.

Por ejemplo, en el par “M F 1 – M I”, el punto se encuentra a la derecha del eje 0, por lo que la “M F 1” da unos valores superiores a los de la “M I”.

Sucede lo contrario cuando el punto está a la izquierda del eje 0; esto querrá decir que la primera célula que aparece en el par es la inferior del par.

Por ejemplo, en el par “F I – M F 1”, el punto se encuentra a la izquierda del eje 0, por lo que la “F I” da unos valores inferiores a la “M F 1”.

Para los pares cuyo punto está muy cerca del eje 0 se puede decir que los valores que arrojan son muy similares.

Los extremos de los “brazos” de los intervalos son los valores entre los que se mueve el intervalo de confianza.

9. Estimación de la eficiencia de las células solares fabricadas

Recordemos que la eficiencia (η) es el porcentaje de la potencia recibida que convierte la célula solar en potencia eléctrica [7]:

$$\eta = \frac{P_{max} (W)}{Irradiancia \left(\frac{W}{m^2} \right) \cdot \text{Área} (m^2)} \cdot 100 (\%)$$

El reto se encuentra en estimar la potencia emitida por el solárium (entorno 2), ya que cuenta con una luminaria LED que sólo nos indica la potencia en vatios que consume, no la potencia lumínica que emite.

Este problema no existiría si dispusiésemos de un simulador solar que emitiese una irradiancia constante y controlable.

9.2. Estimación de la potencia emitida por la fuente a partir de los lúmenes emitidos por la luminaria

Un lumen (lm) es una medida de la potencia luminosa emitida por la fuente de luz. La fuente de luz será más “brillante” cuantos más lúmenes tenga [20].

Existe una relación entre la cantidad de lúmenes emitidos por una fuente de luz y su equivalencia en vatios [21]:

$$1 \text{ lm} = \frac{1}{683} \text{ W}$$

En nuestro caso, nuestra luminaria LED emite 720 lúmenes según su hoja de características. Sustituyendo este valor en la ecuación:

$$720 \text{ lm} = \frac{720}{683} \text{ W} = 1.05 \text{ W}$$

Nuestra eficacia luminosa es de $\frac{1.05 \text{ W}}{8 \text{ W}} \cdot 100 = 13.12\%$

El valor de rendimiento de nuestra luminaria (potencia emitida / potencia consumida) encaja con los rendimientos típicos de las luminarias led: entorno al 12% [21].

9.3. Estimación de la potencia emitida por la fuente a partir de la iluminancia

El lux (lx) es la unidad de medida de la iluminancia o nivel de iluminación. Equivale a un lm/m^2 [22].

Se han medido los luxes emitidos por la fuente con un resistor dependiente de la luz LDR. El objetivo es verificar que los cálculos anteriores son coherentes.

Considerando que [22]:

$$1 \text{ lx} = \frac{1}{683} \frac{W}{m^2}$$

Con la LDR vamos a medir los luxes en nuestro entorno de pruebas. Se ha obtenido una lectura de 100 ohmios dentro del solárium.

Mediante la gráfica de resistencia frente a los luxes de la LDR: NSL-19M51 obtenemos que a la LDR le llegan, aproximadamente, unos 10.000 luxes, ya que habíamos medido 100 ohmios (0.1k) [23]:

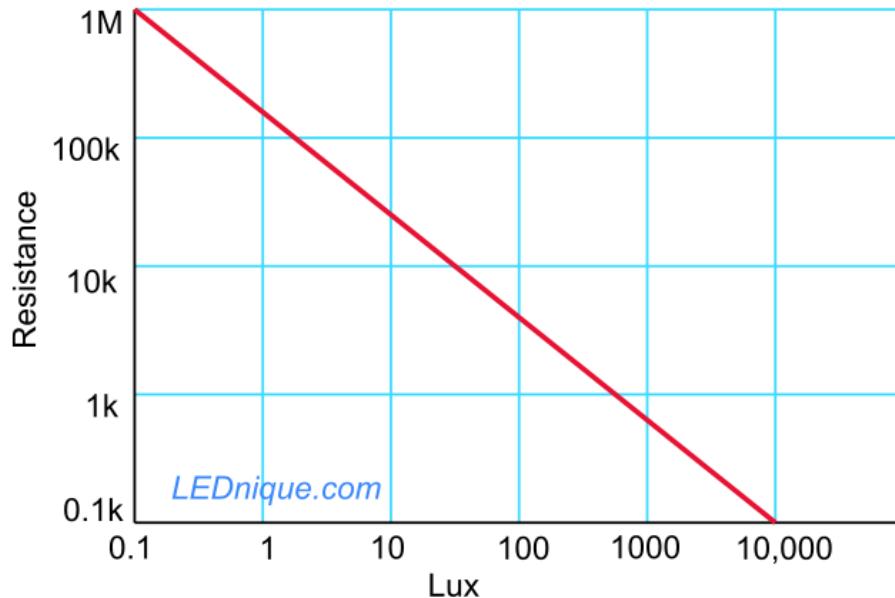


Figura 52 Gráfica de resistencia frente a los luxes de la LDR: NSL-19M51 [23].

Con los 1.05 W calculados, vamos a estimar la superficie sobre la que incide la potencia luminosa emitida para ver si es coherente con nuestro experimento:

$$1 \text{ lx} = \frac{1}{683} \frac{W}{m^2}$$

$$10.000 \text{ lx} = \frac{10.000}{683} \frac{W}{m^2} = 14.64 \text{ W/m}^2$$

$$14.6 \text{ W} \rightarrow 1 \text{ m}^2 \quad 1.05 \text{ W} \rightarrow X \text{ m}^2$$

$$X = \frac{1 * 1.05}{14.64} = 0.071 \text{ m}^2$$

Los 0.071 m² son equivalentes a un cuadrado de 26,78 cm de lado, por lo que nuestra aproximación parece bastante acertada siendo la base de nuestro solárium tiene un área de 0.06 m², ya que tiene lados de 30 y 20 centímetros.

Podemos utilizar entonces la irradiancia de 14.64 W/m²

9.4. Estimación de la potencia emitida por la fuente a partir de la Ley de Stefan Boltzmann

La potencia lumínica de la fuente emisora se puede obtener a partir de la Ley de Stefan Boltzmann [24].

Para ello, es necesario conocer la superficie de la fuente emisora (no confundir con la superficie calculada en el punto anterior, que era la superficie sobre la que incide la luz).

En el caso de los leds la superficie de la fuente emisora suele ser del entorno de micras.

Vamos a verificarlo con la Ley de Stefan Boltzmann para comprobar que la potencia calculada en el apartado 9.1, tiene sentido [24]:

$$\frac{W}{m^2} = \sigma T^4 = 5,67 * 10^{-8} * 4000^4 = 14515200 \frac{W}{m^2}$$

La luminaria LED utilizada tiene una temperatura de color de 4000 K, de ahí el 4000 de la fórmula anterior.

En el apartado 9.1, obtuvimos una potencia de 1.05 W, por tanto, la superficie del led tiene que ser:

$$m^2 = \frac{1.05 \text{ W}}{14515200 \frac{\text{W}}{m^2}} = 7,23379629 * 10^{-8} m^2$$

Esto equivale a un cuadrado de 26.9 micras (0,269 mm de lado), lo que está en consonancia con el tamaño de la fuente emisora de un led, por lo que podemos continuar.

9.5. Cálculo de la eficiencia de las DSSC

Conociendo:

- La potencia máxima que arroja cada una de las células (se escogerá la Pmax de entre todos los valores medidos entre todos los escenarios).
- El área de las células. Es decir, 1.5 cm x 1.5 cm (0.000225 m²).
- Y la irradiancia que hemos calculado en el punto 9.2 (14.64 W/m²).

Podemos calcular la eficiencia siguiendo la fórmula del punto 9:

Tabla 10 Eficiencia de las células solares (Autoría Propia).

Eficiencia (%)
M I
M F 1
M F 2
F I
F F C F
F F C G
0,0092896 %
0,1381299 %
0,1730419 %
0,0145719 %
0,0026715 %
0,0086521 %

Tras calcular las eficiencias, se puede ver que son valores bajos comparados a las eficiencias que se obtienen en laboratorios profesionales (11-12 %) [8]. Esto se puede deber a la construcción de bajo coste de las células.

No obstante, las eficiencias calculadas, aunque bajas, no hacen más que respaldar los resultados experimentales obtenidos de respuesta fotovoltaica (potencia emitida).

10. Conclusiones

Tras medir por triplicado el voltaje e intensidad de las seis DSSC en tres entornos diferentes, y obtener la potencia resultante, se han hecho pruebas estadísticas que demuestran que, aunque no hay diferencia significativa en las medias de los resultados de las DSSC (con un nivel de confianza del 95%), hay dos de ellas que destacan sobre el resto (figura 51).

Así, se ha observado que tanto la DSSC “M F 1” y “M F 2” son superiores a las demás, siendo “M F 2” la superior del par.

- La “M F 1” obtuvo una potencia media de $2,21 \cdot 10^{-8}$ W y una eficiencia del 0,138 %.
- La “M F 2” obtuvo una potencia media de $2,56 \cdot 10^{-8}$ W y una eficiencia del 0,173 %.

Analizando los resultados, se pueden verificar los siguientes hechos:

1. Las placas cubiertas con FTO son más efectivas que las cubiertas con ITO, como se puede observar en la comparación de los pares “M F 1 – M I” y “M F 2 – M I”, que comparan todas las placas hechas con el tinte de moras entre sí.
2. El tinte hecho a base de moras es más efectivo que el fabricado a base de frambuesas como se pueden ver en los pares “F I – M F 1”, “F F C F – M F 1”, “F F C G – M F 1”, “F I – M F 2”, “F F C F – M F 2” y “F F C G – M F 2”.

Las células han sido construidas de manera artesanal, lo cual ha derivado en obtener un elevado coeficiente de variabilidad de los resultados y unos valores tanto de potencia como de eficiencia mucho menores a los esperados.

Bibliografía.

- [1] International Energy Agency, “Solar Energy Perspectives: Executive Summary,” pp. 19–22, 2011.
- [2] REE, “Avance del Informe del sistema eléctrico español 2018,” 2019.
- [3] Portillo, “Efecto fotovoltaico,” *Efecto fotovoltaico*, 2019. [Online]. Available: <https://www.renovablesverdes.com/efecto-fotovoltaico/>. [Accessed: 24-Mar-2019].
- [4] aprendeconenergia.cl, “Irradiancia,” *Irradiancia*. [Online]. Available: <http://www.aprendeconenergia.cl/glossary/irradiancia/>.
- [5] Barrero, “potencia solar más que nuclear,” *Ya hay más potencia solar fotovoltaica que nuclear*, 2018. [Online]. Available: <https://www.energias-renovables.com/fotovoltaica/ya-hay-mas-potencia-solar-fotovoltaica-que-20180413>. [Accessed: 24-Mar-2019].
- [6] T. Diaz Corcovado and G. Carmona Rubio, *Instalaciones Solares Fotovoltaicas*., 1st ed. Madrid: McGraw-Hill, 2018.
- [7] ujaen, “Curva característica,” [04]-LA CÉLULA SOLAR. [Online]. Available: http://www.ujaen.es/investiga/solar/07cursosolar/home_main_frame/03_celula/01_basico/3_celula_04.htm. [Accessed: 08-Apr-2019].
- [8] nrel, “Nrel chart,” *Best Research-Cell Efficiency Chart*, 2018. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. [Accessed: 10-Apr-2019].
- [9] R. Igual Catalán, “Solar energy – PV systems,” Teruel.
- [10] Delf University, “Solar Energy Course,” *Solar Energy*. [Online]. Available: <https://online-learning.tudelft.nl/courses/solar-energy/>. [Accessed: 04-May-2019].
- [11] M. R. Jones, “Imagen DSSC,” *Schematic illustration of a generic dye-sensitized solar cell*., 2009. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dye_Sensitized_Solar_Cell_Scheme.png#mw-jump-to-license.
- [12] K. Hara and H. Arakawa, *Dye-Sensitized Solar Cells*. John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [13] wikipedia, “Funcionamiento de una DSSC,” *Dye-sensitized solar cell*. [Online]. Available: https://en.m.wikipedia.org/wiki/Dye-sensitized_solar_cell. [Accessed: 29-Apr-2019].

- [14] P. Jayarama Reddy, *Solar Power Generation: Technology, New Concepts & Policy*. Leiden: CRC Press/Balkema, 2012.
- [15] E. Beltrán Gutiérrez and R. Sánchez de Armas, “Colorante,” *Nanotecnología inspirada en la naturaleza: celdas solares sensibilizadas con colorante*, 2015. [Online]. Available:
<http://www.encuentrosenlabiologia.es/2015/12/nanotecnologia-inspirada-en-la-naturaleza-celdas-solares-sensibilizadas-con-colorante/>. [Accessed: 06-May-2019].
- [16] glosariografico, “Imagen Espectro electromagnético.” [Online]. Available:
http://www.glosariografico.com/espectro_electromagnetico.
- [17] K. Srinivas and K. Yesudas, “A combined experimental and computational investigation of anthracene based sensitizers for DSSC: comparison of cyanoacrylic and malonic acid electron,” *J. ...*, no. 101, pp. 20117–20126, 2009.
- [18] R. Formentín Vallés, “TFG UPV,” Universidad Politécnica de Valencia, 2013.
- [19] Y. Kusumawati, M. A. Martoprawiro, and T. Pauporté, “Effects of graphene in graphene/TiO₂ composite films applied to solar cell photoelectrode,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 19, pp. 9974–9981, 2014.
- [20] barcelonaled, “Lumen,” *¿Que son los lúmenes y para qué sirven?*, 2014. [Online]. Available: <https://www.barcelonaled.com/blog/informacion-led/que-son-los-lumenes-y-para-que-sirven/>. [Accessed: 04-Jun-2019].
- [21] wikipedia, “Eficacia luminosa,” *Eficacia luminosa*, 2019. [Online]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Eficacia_luminosa. [Accessed: 04-Jun-2019].
- [22] wikipedia, “Lux,” *Lux*, 2019. .
- [23] lednique, “Graph of resistance versus light level.,” *Light dependent resistor (LDR)*. [Online]. Available: <http://lednique.com/opto-isolators-2/light-dependent-resistor-ldr/>. [Accessed: 05-Jun-2019].
- [24] M. Ebison, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*, vol. 26, no. 7. 1975.